

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SUZUKI, Shunichiro
SUZUKI & ASSOCIATES
Gotanda Yamazaki Bldg. 6F, 13-6,
Nishigotanda 7-chome
Shinagawa-ku, Tokyo 141-0031
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 31 January 2002 (31.01.02)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference SF-784			
International application No. PCT/JP01/06447	International filing date (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01)	Priority date (day/month/year) 26 July 2000 (26.07.00)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
BR,CN,EP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 31 January 2002 (31.01.02) under No. WO 02/08306

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 1 月 31 日 (31.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/08306 A1

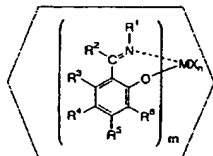
- (51) 国際特許分類: C08F 290/00, 10/00, 4/60 100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06447
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-225964 2000 年 7 月 26 日 (26.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柏 典夫 (KASHIWA, Norio) [JP/JP]. 古城 真一 (KOJOH, Shinichi) [JP/JP]. 松尾真吾 (MATSUO, Shingo) [JP/JP]. 斎藤純治 (SAITO, Junji) [JP/JP]. 藤田照典 (FUJITA, Terunori) [JP/JP]. 三谷 誠 (MITANI, Makoto) [JP/JP]. 高橋 守 (TAKAHASHI, Mamoru) [JP/JP]. 佐藤康雄 (SATO, Yasuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

[続葉有]

(54) Title: POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリマーおよびその製造方法

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物



M: 4, 5 族の遷移金属原子 a: M の価数
 R¹: 脂肪族又は脂環族炭化水素基 m: 1, 2
 R²~R⁵: 水素原子、炭化水素基等
 R⁶: 炭化水素基等 X: ハロゲン、炭化水素基等

有機アルミニウムオキシ化合物

イオン化イオン性化合物

有機アルミニウム化合物

r (担体)

q (有機化合物成分)

a...TRANSITION METAL COMPOUND
CONTAINING LIGAND HAVING
CYCLOPENTADIENYL SKELETON
b...M: GROUP 4 OR 5 TRANSITION METAL
R¹: ALIPHATIC OR ALICYCLIC HYDROCARBON GROUP
R² TO R⁵: HYDROGEN, HYDROCARBON GROUP, etc.
R⁶: HYDROCARBON GROUP, etc.
X: HALOGEN, HYDROCARBON GROUP, etc.
n: VALANCE OF M
m: 1 OR 2

c...ORGANOALUMININOXY COMPOUND
d...IONIZING IONIC COMPOUND
e...ORGANOALUMINIUM COMPOUND
f...SUPPORT
g...ORGANIC COMPOUND INGREDIENT
h...OLEFIN
i...BRANCHED POLYOLEFIN

(57) Abstract: A polymer characterized by having a melt tension (MT (g)) substantially equal to or lower than that of a polymer which is substantially equal in repeating units of the backbone and in molecular weight, molecular-weight distribution, and crystallinity and by having a flow activation energy (Ea (KJ/mol)) higher by at least 5 KJ/mol than the Ea value of that polymer. A preferred example of the polymer is one which comprises 50 to 100 mol% repeating units derived from ethylene and 0 to 50 mol% repeating units derived from an α-olefin having 3 to 20 carbon atoms, satisfies a specific relationship between flow activation energy (Ea (KJ/mol)) and α-olefin content (C (wt.%)), and satisfies a specific relationship between melt tension (MT (g)) and melt flow rate (MFR (g/10 min)). This branched polyolefin is excellent in moldability and mechanical strength.

[続葉有]

WO 02/08306 A1

- 添付公開書類：
— 国際調査報告書

- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

本発明は、主骨格の繰返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルトテンション（MT（g））が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性化エネルギー（ E_a （KJ/mol））が当該ポリマーの E_a の値に5KJ/molを加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマーに関する。このようなポリマーの好適な例として、エチレンから導かれる繰返し単位50～100モル%と、炭素原子数3～20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位0～50モル%とからなり、流動の活性化エネルギー（ E_a （KJ/mol））と α -オレフィン含量（C（重量%））とが特定の関係を満たし、メルトテンション（MT（g））とメルトフローレート（MFR（g/10分））とが特定の関係を満たすものがある。この分岐型ポリオレフィンは、成形性および機械的強度に優れる。

明 細 書

ポリマーおよびその製造方法

技術分野

本発明は、従来の同等の主骨格の繰返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べ、メルトテンションは同等または小さいと共に流動の活性化エネルギーの値の大きい新規のポリマーに関する。さらに、このようなポリマーの中でも、エチレン単位を主とし、メチル分岐の少ないオレフィン連鎖を側鎖とする新規な構造の分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法に関する。

背景技術

高圧ラジカル法で製造される低密度ポリエチレン（LDPE）は分岐型ポリオレフィンであることはよく知られており、このLDPEの側鎖は非線状な樹状構造である。このような構造は成形性に優れポリマーを熔融加工する際には利点となるが、一方ではポリマーの機械的強度を低下させるという欠点がある。

このため機械的強度を必要とする用途では、エチレンと高級 α -オレフィンとを共重合させた低密度ポリエチレン（LLDPE）が一般的に使用されている。しかし、LLDPEの側鎖の長さはLDPEの側鎖の長さに比べて非常に短いため、LDPEの利点である良成形加工性をLLDPEは有していない。

このためLDPEよりも機械的強度に優れ、かつ熔融加工性にも優れる分

岐型ポリエチレンの開発が盛んに行われ、例えば特表平8-502303号公報に見られるようにメタロセン触媒で製造したマクロモノマーをエチレンと共重合させることで上記のような特性を満足する分岐型ポリマーが得られるようになった。この公報に記載された方法で得られるポリマーは上記LLDPEのような構造を有し、側鎖は完全な線状にはならずメチル分岐を有している。このような構造のポリマーはLLDPEよりは機械的強度に優れているが、メチル分岐が機械的強度を低下させるため用途によっては機械的強度が充分でない場合がある。

またマクロモノマーと α -オレフィンとを共重合させて分岐型ポリマーを製造する方法として特開平10-316711号公報や特開2000-38418号公報などが開示されているが、側鎖のメチル分岐生成を抑制する方法については未だ知られていない。また、前記公報に記載された発明では、側鎖の重量平均分子を1,000~10,000の範囲に制御することが困難であり、異なる組成を有する主鎖と側鎖とからなる場合の分岐型ポリマーの製造については制限があった。

さらに特表平8-502303号公報には、C2乃至C30の α -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーの主鎖(b)及び、主鎖炭素原子1,000当り0.1乃至5の側鎖の平均頻度でポリマー主鎖に沿って分布している、C2乃至C30の α -オレフィンのホモポリマー又はコポリマーを含む250以上の炭素原子の側鎖(a)を含む、30,000以上の重量平均分子量及び6以下の M_w/M_n を有する分岐ポリオレフィンが開示されている。

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて、従来の同等の主骨格の繰返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べ、メルトテンションは同等あるいは小さいと共に流動の活性化エネルギー

の値の大きい新規のポリマーを見出した。さらに、このようなポリマーの中でも、エチレン単位を主とし、メチル分岐の少ないオレフィン連鎖を側鎖とする新規な構造の分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法を見出したことにも基づく。さらに、このような分岐型ポリオレフィンとして、メチル分岐をほとんど含有せず、重量平均分子量が特定の範囲にある分岐型ポリオレフィンについて研究したところ、特定の2種の遷移金属化合物を含む触媒を用いると目的の分岐型ポリオレフィンが得られることを見いだして本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、メルトテンションの値と流動の活性化エネルギーの値が従来のポリマーに見られない特徴を有する新規のポリマーを提供することを目的とし、中でも成形性および機械的強度に優れる分岐型ポリオレフィンおよびその製造方法を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明に係る新規なポリマーは、主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、および結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルトテンション ($MT(g)$) が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性化エネルギー ($E_a(KJ/mol)$) が当該ポリマーの E_a の値に $5 KJ/mol$ を加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマーである。

このポリマーの態様として、主骨格の繰り返し単位が、炭素、水素、あるいはさらに酸素から構成されており、実質的に熱可塑性であることが望ましい。さらに、このポリマーの態様として、分岐を有するポリマーであり、主骨格が炭素原子数2～8のオレフィン類から構成されるものがある。

本発明に係る分岐型ポリオレフィンの一番目の態様は、エチレンから導か

れる繰り返し単位 50～100 モル%と、炭素原子数 3～7 の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位 0～50 モル%とからなり、流動の活性化エネルギー (E_a (KJ/mol)) と α -オレフィン含量 (C (重量%)) とが

α -オレフィンの炭素原子数が 3 であつ $C \geq 10$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 0.130 \times C + 28.7$$

α -オレフィンの炭素原子数が 4～7 であつ $C \geq 4.1$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

α -オレフィンの炭素原子数が 3 であつ $C < 10$ 重量%の場合 (α -オレフィン含量が 0 の場合を含む。) および α -オレフィンの炭素原子数が 4～7 であつ $C < 4.1$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 30$$

で示される関係を満たし、

メルトテンション (MT (g)) とメルトフローレート (MFR (g/10 分)) とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

このような分岐型ポリオレフィンは、例えば

- (i) エチレンおよび炭素原子数 3～7 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、
- (ii) エチレンから導かれる繰り返し単位を 50～100 モル%、炭素原子数 4～7 のオレフィンから導かれる繰り返し単位を 50～0 モル%の割合で含有し、重量平均分子量が 600～3,500 の範囲にあり、 ^{13}C -NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個

未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位とからなる。

本発明の他の態様に係る分岐型ポリオレフィンの2番目の態様は、エチレンから導かれる繰返し単位50～100モル%と、炭素原子数8～20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位0～50モル%とからなり、流動の活性化エネルギー (E_a (KJ/mol)) と α -オレフィン含量 (C (重量%)) とが

C \geq 4.1 重量%の場合:

$$E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

C < 4.1 重量%の場合:

$$E_a \geq 30$$

で示される関係を満たし、

メルトテンション (MT (g)) とメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴としている。

このような分岐型ポリオレフィンは、例えば

- (i) エチレンおよび炭素原子数8～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、
- (ii) エチレンから導かれる繰返し単位を50～100モル%、炭素原子数3～20のオレフィンから導かれる繰返し単位を50～0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600～3,500の範囲にあり、¹³C-NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位とか

らなる。

また本発明の他の態様に係る分岐型ポリオレフィンの3番目の態様は、

(i) 炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、

(ii) エチレンから導かれる繰返し単位を50～100モル%、炭素原子数4～20のオレフィンから導かれる繰返し単位を50～0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600～200,000の範囲にあり、 ^{13}C -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.

1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位とからなることを特徴とする。この態様においてはさらに、ビニル末端マクロマーの重量平均分子量を1,000～10,000の範囲とする態様、さらに600～3,500の範囲とする態様がある。

本発明に係る分岐型ポリオレフィンの製造方法は、

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、

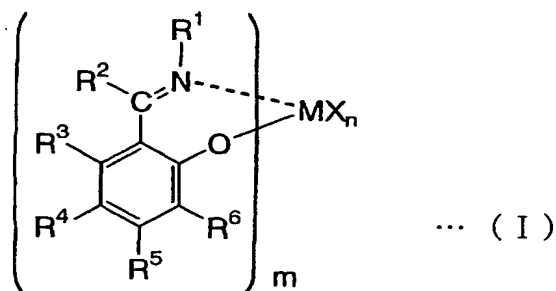
(B) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

(C) (C-1) 有機金属化合物、

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物(A)または遷移金属化合物(B)と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒を用いて炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを重合することにより上記のいずれかに記載の分岐型ポリオレフィンを製造することを特徴としている；



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数を示し、R¹は脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、R²～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、R⁶は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、nは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

本発明に係る分岐型ポリオレフィンの製造方法では、少なくとも2種類の重合条件で重合を連続的に行い、かつ該重合には、遷移金属化合物(B)成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物(A)成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合と、遷移金属化合物(A)成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物(B)成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合とが含まれることも好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。

図 2 は、実施例 1 で得られたポリマーの GPC チャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る分岐型ポリオレフィンをはじめとするポリマーおよびその製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るポリマーは、主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルトテンション ($MT(g)$) が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性化エネルギー ($E_a(KJ/mol)$) が当該ポリマーの E_a の値に $5 KJ/mol$ を加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマーである。

ここで実質的に同じとは、本発明のポリマーと比較して、繰り返し単位の種類が同一であり、分子量は重量平均分子量において、相違が $\pm 30\%$ の範囲内であり、分子量分布 (M_w/M_n) の相違が $\pm 30\%$ の範囲内であり、結晶化度の相違が $\pm 10\%$ の範囲内であることをいう。

結晶化度は X 線回折法 (S. L. AGGARWAL; J. Polymer Sci. 18, 17 (1955) に準ずる。) 等の方法によって製造することができる。

このようなポリマーの主骨格の繰り返し単位は、特に限定されるものではなく、重合可能な種々の繰り返し単位が例示される。なかでも、炭素、水素、

あるいはさらに酸素から構成される繰り返し単位が好ましく、実質的に熱可塑性であることが望ましい。

繰り返し単位としては、 α -オレフィン、環状オレフィン、ジオレフィン、芳香族基含有ビニル化合物などのオレフィン類が例示される。

これらの中でも、炭素原子数 2 ～ 8 のオレフィン類が望ましい。

本発明の一の態様に係る分岐型ポリオレフィンの一番目の態様では、エチレンから導かれる繰り返し単位と、炭素原子数 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位とからなる。

ここで炭素原子数 3 ～ 20 のオレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数 3 ～ 20 の直鎖状または分岐状の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数 4 ～ 20 の環状オレフィンが挙げられる。これらの炭素原子数 3 ～ 20 の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位は、分岐型ポリオレフィン中に 2 種以上含まれていてもよい。

本発明に係る分岐型ポリオレフィンは、エチレンから導かれる繰り返し単位 50 ～ 100 モル%と、炭素原子数 3 ～ 7 の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位 0 ～ 50 モル%とからなる場合は、流動の活性化エネルギー (E_a (KJ/mol)) と α -オレフィン含量 (C (重量%)) とが

α -オレフィンの炭素原子数が 3 であつて $C \geq 10$ 重量%の場合：

$$E_a \geq 0.130 \times C + 28.7$$

好ましくは $E a \geq 0.144 \times C + 28.7$

より好ましくは $E a \geq 0.178 \times C + 28.7$

α -オレフィンの炭素原子数が4～7でかつ $C \geq 4.1$ 重量%の場合：

$$E a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

好ましくは $E a \geq 0.425 \times C + 28.7$

より好ましくは $E a \geq 0.528 \times C + 28.7$

α -オレフィンの炭素原子数が3でかつ $C < 10$ 重量%の場合（ α -オレフィン含量が0の場合を含む。）および α -オレフィンの炭素原子数が4～7でかつ $C < 4.1$ 重量%の場合：

$$E a \geq 30$$

好ましくは $E a \geq 35$

より好ましくは $E a \geq 40$

で示される関係を満たし、

メルトテンション（MT（g））とメルトフローレート（MFR（g／10分））とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

好ましくは $MT \leq 2.0 \times MFR^{-0.88}$

で示される関係を満たす。

上記のような分岐型ポリオレフィンの1番目の態様は、例えば

(i) エチレンおよび炭素原子数3～7のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、

(ii) エチレンから導かれる繰返し単位を50～100モル%、炭素原子数4～7のオレフィンから導かれる繰返し単位を50～0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600～3,500の範囲にあり、 ^{13}C -NMRで

測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位とからなる。

このビニル末端マクロモノマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 (M_w) が、通常 600 ~ 3,500、好ましくは 700 ~ 3,500、より好ましくは 800 ~ 3,500 であり M_w/M_n (M_n は数平均分子量) は、通常 1.5 以上 4.0 未満、好ましくは 1.8 以上 3.8 未満である。

またこのビニル末端マクロモノマーは、 ^{13}C -NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり通常 0.1 個未満、好ましくは 0.08 個未満であり、より好ましくは 0.05 個未満である。

このビニル末端マクロモノマーは、例えば後述するような遷移金属化合物 (B) を含む触媒を用いてエチレンと炭素原子数 4 ~ 7 のオレフィンとを共重合またはエチレンを単独で重合させることにより製造することができる。

このような分岐型ポリオレフィンは、重量平均分子量が通常 3 万 ~ 50 万、好ましくは 5 万 ~ 20 万の範囲にあり、MFR が通常 0.01 ~ 100 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 10 g/10 分の範囲にある。

また本発明に係る分岐型ポリオレフィンの 2 番目の態様では、エチレンから導かれる繰返し単位 50 ~ 100 モル%と、炭素原子数 8 ~ 20 の α -オレフィンから導かれる繰返し単位 0 ~ 50 モル%とからなる場合は、流動の活性化エネルギー (E_a (KJ/mol)) と α -オレフィン含量 (C (重量%)) とが

$C \geq 4.1$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

好ましくは $E a \geq 0.425 \times C + 28.7$

より好ましくは $E a \geq 0.528 \times C + 28.7$

$C < 4.1$ 重量%の場合:

$E a \geq 30$

好ましくは $E a \geq 35$

より好ましくは $E a \geq 40$

で示される関係を満たし、

メルトテンション (MT (g)) とメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

好ましくは $MT \leq 2.0 \times MFR^{-0.88}$

で示される関係を満たす。

上記のような分岐型ポリオレフィンの2番目の態様は、例えば

(i) エチレンおよび炭素原子数8~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、

(ii) エチレンから導かれる繰返し単位を50~100モル%、炭素原子数3~20のオレフィンから導かれる繰返し単位を50~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600~3,500の範囲にあり、 ^{13}C -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位とからなる。

このビニル末端マクロモノマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した重量平均分子量 (Mw) が、通常600~3,500、好ましくは700~3,500、より好ましくは800~3,500であ

り、 M_w/M_n (M_n は数平均分子量)は、通常1.5以上4.0未満、好ましくは1.8以上3.8未満である。

またこのビニル末端マクロモノマーは、 ^{13}C -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり通常0.1個未満、好ましくは0.08個未満であり、より好ましくは0.05個未満である。

このビニル末端マクロマーは、例えば後述するような遷移金属化合物(B)を含む触媒を用いてエチレンと炭素原子数8~20のオレフィンとを共重合またはエチレンを単独で重合させることにより製造することができる。

このような分岐型ポリオレフィンは、重量平均分子量が通常3万~50万、好ましくは5万~20万の範囲にあり、MFRが通常0.01~100g/10分、好ましくは0.05~10g/10分の範囲にある。

E_a が大きいということは分岐型ポリオレフィンの粘度の温度依存性が大きいことを意味し、 E_a が大きい分岐型ポリオレフィンを押し出し成形するとダイス近傍では粘度が低いため容易に成形でき、その後冷やされると粘度が急上昇するので延伸されにくくなることから延伸ムラができにくい。

また本発明に係る分岐型ポリオレフィンは、MTが低いことからドロウダウン性(高速で引き取れる)がよく熔融状態で高速で引き取っても切断しにくい。

また本発明の他の態様に係る分岐型ポリオレフィンの3番目の態様は、

(i) 炭素原子数2~20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰り返し単位と、

(ii) 重量平均分子量が600~200,000、好ましくは1,000~100,000であって ^{13}C -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り

返し単位とからなる。

上記繰り返し単位 (i) と繰り返し単位 (ii) とからなる分岐型ポリオレフィンの3番目の態様は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンと、上記ビニル末端マクロモノマーとが共重合されてなる。

ここで炭素原子数2～20のオレフィンとしては、例えばエチレンおよび上述した炭素原子数3～20のオレフィンが挙げられる。これらのなかでは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ノルボルネンから選ばれるものが好ましい。これらの炭素原子数2～20のオレフィンは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、ビニル末端マクロモノマーは、エチレンから導かれる繰り返し単位を主とする(共)重合体であり、エチレンから導かれる繰り返し単位が、通常50～100モル%、好ましくは55～100モル%、より好ましくは65～100モル%、最も好ましくは70～100モル%の割合で存在し、炭素原子数4～20のオレフィンから導かれる繰り返し単位は0～50モル%、好ましくは0～45モル%、より好ましくは0～35モル%、特に好ましくは0～30モル%の割合で存在することが望ましい。

炭素原子数4～20のオレフィンとしては、エチレン、プロピレンを除く上記と同様の直鎖状または分岐状の α -オレフィンおよび環状オレフィンが挙げられ、これらのなかでは、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ノルボルネンから選ばれるものが好ましい。

このビニル末端マクロモノマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)が、通常1,000～10,000、好ましくは1,500～9,000、より好ましくは2,000～

8,000、さらに好ましくは2,500～7,000である。

またビニル末端マクロモノマーは、 ^{13}C -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり通常0.1個未満、好ましくは0.08個未満であり、より好ましくは0.05個未満である。

さらに M_w/M_n (M_n は数平均分子量)は、通常1.5以上4.0未満、好ましくは1.8以上3.8未満である。

ビニル末端マクロマーは、例えば後述するような遷移金属化合物 (B) を含む触媒を用いてエチレンと炭素原子数4～20のオレフィンとを共重合またはエチレンを単独で重合させることにより製造することができる。

この分岐型ポリオレフィンの3番目は、炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン (i) と、上記のようなビニル末端マクロモノマー (ii) とが共重合されてなるポリオレフィンであり、重量平均分子量が通常30,000～10,000,000、好ましくは50,000～5,000,000の範囲にあり、 M_w/M_n が通常1.5～20、好ましくは1.8～10、より好ましくは2～4の範囲にあり、かつ主鎖炭素原子1,000当たり側鎖が通常0.01～60本、好ましくは0.1～50本、より好ましくは1～40本、さらに好ましくは6～30本の割合で存在する。

本発明に係る分岐型ポリオレフィンは、主鎖が炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンの (共) 重合体、好ましくは炭素原子数3～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンを必須とする (共) 重合体であり、側鎖がエチレン単独重合体であることが好ましい。

次に、流動の活性化エネルギー、 α -オレフィン含量、メルトテンションおよびメルトフローレートの測定法について説明する。

(流動の活性化エネルギー (E_a))

レオメトリックス社製レオメーターRDS-IIを用い、貯蔵弾性率 (G' (dyne/cm^2)) の角速度 (ω ($\text{rad}/\text{秒}$)) 分散を測定した。サンプルホルダーは25 mm ϕ の平行プレートを用い、サンプル厚みは約2 mmとした。測定温度は140、170、200、230℃とし、各温度で $0.04 \leq \omega \leq 400$ の範囲で G' を測定した。測定点は ω 一桁当たり5点とした。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、2～25%の範囲で適宜選択した。測定後に140℃を基準温度として4つの温度条件のフローカーブを重ね合わせ、シフトファクターのアレニウス型プロットから E_a を求めた。計算は、マイクロソフト社製表計算ソフトウェア excelTM で作図して計算した。まず両対数で4つの測定温度で測定したデータを横軸 ω 、縦軸 G' でプロットする。測定温度140℃のフローカーブに重なるように他の測定温度のフローカーブを横軸に沿ってシフトさせ、このときのシフト量を $\log(aT)$ とする。測定温度 (測定実温度を絶対温度で記述) の逆数に対して $\log(aT)$ をプロットして、最小二乗法 (線形近似) により傾きを求める。この時、相関係数 R^2 が0.995以下ならば、フローカーブのシフトをやり直した。この傾きを A とする。

$$E_a = 2.303 \times 8.314 \times A \times (-1) / 1000 \quad (\text{KJ}/\text{mol})$$

(2.303は $\ln 10$ 、8.314は気体定数)

なお、長い分岐があると低 ω 領域で重ね合わせが悪いことがある。その場合には、 $\omega \geq 10 \text{ rad}/\text{sec}$ 程度よりも高 ω 領域で重なるようにシフトさせた。

(α -オレフィン含量)

α -オレフィン含量は ^{13}C -NMRにより求めた。

(メルトテンション (MT))

熔融させたポリマーを一定速度で延伸した時の応力を測定することにより決定される。すなわち、共重合体の造粒ペレットを測定試料とし、東洋精機製作所製、MT測定機を用い、樹脂温度190℃、バレル径9.55mmφ、押し出し速度15mm/分、巻取り速度10~20m/分、ノズル径2.095mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行われる。

なお、MTの値が4程度以下の場合には、フルスケールレンジを5gとし、その場合には小数点以下2桁で表示し、MTの値が4~9程度の場合には、フルスケールレンジを10gとし、その場合には小数点以下1桁で表示し、MTの値が9~18程度の場合には、フルスケールレンジを20gとし、その場合には小数点以下1桁で表示した。

(メルトフローレート (MFR))

ASTM D-1238に準拠し、190℃、2.16kg荷重の条件で測定した。

(数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)、Mw/Mn)

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。

分離カラムは、TSK gel GMH6-HTおよびTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には o-ジクロロベンゼン

(和光純薬工業) および酸化防止剤としてBHT (武田薬品) 0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。

標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシ

ヤーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、P Eとして換算して求めた値である。

ピーク分離は東ソー社製解析装置 S C 8 0 1 0 を用い、以下のようにして行った。ピーク間の極小点を図より決定し、この点からベースラインに向け垂線を引き、それぞれのピークにおける M w、M n、M w / M n、ピーク強度比を算出した。

(メチル分岐数、ヘキシル分岐数の測定)

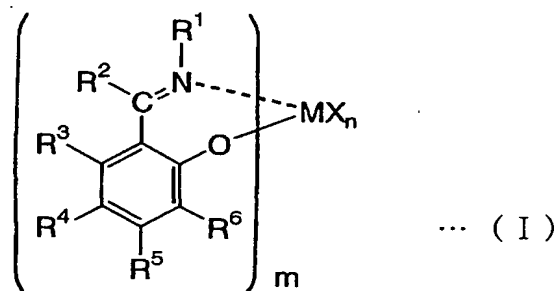
^{13}C -NMRによりポリマー分子鎖中における 1, 0 0 0 カarbon当たりのメチル分岐数を測定した。測定は日本電子(株)社製 L a m b d a 5 0 0 型核磁気共鳴装置 (^1H : 5 0 0 M H z) を用いた。積算回数 1 万~3 万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク (2 9 . 9 7 p p m) を用いた。直径 1 0 m m の市販の NMR 測定石英ガラス管中に、試料 2 5 0 ~ 4 0 0 m g と和光純薬工業(株)社製特級 o-ジクロルベンゼン: I S O T E C 社製ベンゼン-d 6 = 5 : 1 (体積比) の混合液 3 m l を入れ、1 2 0 °C にて加熱、均一分散させることにより行う。NMR スペクトルにおける各吸収の帰属は、化学に領域増刊 1 4 1 号 NMR-総説と実験ガイド [I]、1 3 2 頁~1 3 3 頁に準じて行う。1, 0 0 0 カarbon当たりのメチル分岐数は、5 ~ 4 5 p p m の範囲に現れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収 (1 9 . 9 p p m) の積分強度比より算出する。1, 0 0 0 カarbon当たりのヘキシル(以上)分岐数は、3 2 . 2 p p m に現れるメチレン (C 6+3) の積分強度より算出する。

製造方法

本発明に係る分岐型ポリオレフィン、例えば

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、

(B) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、



(C) (C-1) 有機金属化合物、

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなるオレフィン重合触媒を用いて製造することができる。

以下分岐型ポリオレフィンの製造に用いることができるオレフィン重合触媒を形成する各成分について説明する。

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物

オレフィン重合触媒を形成するシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物 (A) に制限はないが、それ自体公知のメタロセン化合物が挙げられる。例としてチタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のメタロセン化合物が挙げられ、使用条件下で液状のものでも固体状のものでも使用することができる。また、これらは単一化合物であってもよく、他の化合物に担持されていてもよいし、他の化合物との均質混合物であってもよく、さらに他の化合物との錯化合物や複化合物であってもよい。

本発明では、それ自体公知のメタロセン化合物の中でも、C 2 対称または C 1 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物を使用することが好ましい。

C 2 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、rac-エチレン-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-（4-フェニルインデニル）] ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-（2-メチル-4-フェニルインデニル）] ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（1-ナフチル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（2-ナフチル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（1-アントリル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（9-アントリル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（9-フェナントリル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（o-クロロフェニル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-メチル-4-（ペンタフルオロフェニル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス [1-（2-エチル-4-フェニルインデニル）] ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス {1- [2-エチル-4-（1-ナフチル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-エチル-4-（9-フェナントリル）インデニル]} ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリ

レン-ビス [1- (2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)] ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-n-プロピル-4- (1-ナフチル) インデニル] } ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス {1- [2-n-プロピル-4- (9-フェナントリル) インデニル] } ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げられる。

C 1 対称を有するキラルな構造のメタロセン化合物としては、エチレン [2-メチル-4- (9-フェナントリル) -1-インデニル] (9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン [2-メチル-4- (9-フェナントリル) -1-インデニル] (2, 7-ジメチル-9-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (9-フルオレニル) (3-t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン (9-フルオレニル) (3-t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどを好ましい例として挙げられる。

また、従来公知のメタロセン化合物の中で好ましく使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物も挙げられる。

例えば (第3級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(第3級ブチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(メチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) -1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロリド、(エチルアミド) (テトラメチル- η^5 -シクロペンタジ

エニル) -1, 2-エタンジイルチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド) ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(第3級ブチルアミド) ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド) ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランチタンジクロリド、(フェニルホスフィド) ジメチル(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) シランジルコニウムジベンジルなど。

さらに従来公知のメタロセン化合物のなかで好ましく使用されるメタロセン化合物としては、置換シクロペンタジエニル基を2個有し、この2個の置換シクロペンタジエニル基が架橋されていないメタロセン化合物も挙げられる。

例えばビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(プロチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシク

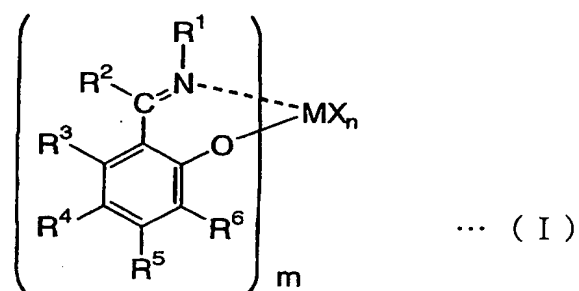
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

上記メタロセン化合物の中でより好ましい化合物は、置換シクロペンタジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物であり、特にチタンを中心金属とする置換シクロペンタジエニル基を1個のみ有するメタロセン化合物がさらに好ましい。

このような遷移金属化合物(A)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

(B) 遷移金属化合物

オレフィン重合触媒を形成する遷移金属化合物(B)は、下記一般式(I)で表される化合物である。



(なお、N……Mは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしていなくてもよい。)

一般式(I)中、Mは周期表第4または5族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくは周期表第4族の金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、より好ましくはジルコニウムである。

mは、1～2の整数を示し、好ましくは2である。

R¹は脂肪族または脂環族炭化水素基を示す。

具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*tert*-アミル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、1-エチルペンチル、1-メチルヘキシル、*n*-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、*tert*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシルなどの炭素原子数1～30の脂肪族炭化水素基；

シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,2-ジメチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、アダマンチル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチルなどの炭素原子数3～30の脂環族炭化水素基が挙げられる。

R¹はCH₂R'で表される脂肪族もしくは脂環族炭化水素基、またはN原子と結合する炭素原子が脂環式骨格の一部として含まれている脂環族炭化水素基であることが好ましく、CH₂R'で表される脂肪族もしくは脂環族炭化水素基であることが特に好ましい。

上記R'は脂肪族または脂環族炭化水素基であり、具体的には、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、2-メチルプロピル、イソブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、1-エチルペンチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプ

タデシルなどの炭素原子数 1 ～ 29 の脂肪族炭化水素基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数 3 ～ 29 の脂環族炭化水素基が挙げられる。これらの中で、R' は炭素原子数 1 ～ 17 の直鎖状の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

また、上記 N 原子と結合する炭素原子が脂環式骨格の一部として含まれている脂環族炭化水素基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2, 2-ジメチルシクロヘキシル、2, 6-ジメチルシクロヘキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキシル、アダマンチルなどが好ましく挙げられ、シクロヘキシルがより好ましい。

R²～R⁵ は、互いに同一でも異なってもよく、炭化水素基、水素原子、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示す。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が 1 ～ 30、好ましくは 1 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が 2 ～ 30、好ましくは 2 ～ 20 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3 ～ 30、好ましくは 3 ～ 20 の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数 5 ～ 30 の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が 6 ～ 30、好ましくは 6 ～ 20 のアリール基；

トリル、iso-プロピルフェニル、t-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-t-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、水素原子がハロゲンで置換された炭化水素記としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

これらのうち、特にメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基または炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基または炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-t-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフ

エニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアミノ基；メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどイミノ基；アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどのアミド基；アセトイミド、ベンズイミドなどのイミド基；ニトロ基などが挙げられる。

イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、*p*-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、*p*-ク

ロールベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；メチルチオ、エチルチオなどのアルキルチオ基；フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどのアリールチオ基などが挙げられる。

R⁶は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示す。

R⁶として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、チオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、トリフェニリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、これらの基に炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基など挙げられる。

R⁶として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフ

エニル) シリルなどが挙げられる。

本発明では、 R^6 としては特に、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の分岐状アルキル基；これらの分岐状アルキル基の水素原子を炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基（クミル基など）；アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基であることが好ましく、フェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

$R^1 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

n は、 M の価数を満たす数であり、具体的には2～4の整数であり、好ましくは2である。

X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 n が2以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オク

チル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリアルアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリアル基などが挙げられる。また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

酸素含有基は、基中に酸素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。酸素含有基として具体的には、例えばヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリアルアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。

イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。イオウ含有基として具体的には、例えばメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネ

ート基；アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられる。

窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。窒素含有基として具体的には、例えばアミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基として具体的には、例えば BR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）などが挙げられる。

アルミニウム含有基として具体的には、例えば AlR_4 （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）などが挙げられる。

リン含有基は、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基として具体的には、例えばトリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

ハロゲン含有基として具体的には、例えば PF_6 、 BF_4 などのフッ素含有基、 ClO_4 、 SbCl_6 などの塩素含有基、 IO_4 などのヨウ素含有基な

どが挙げられる。

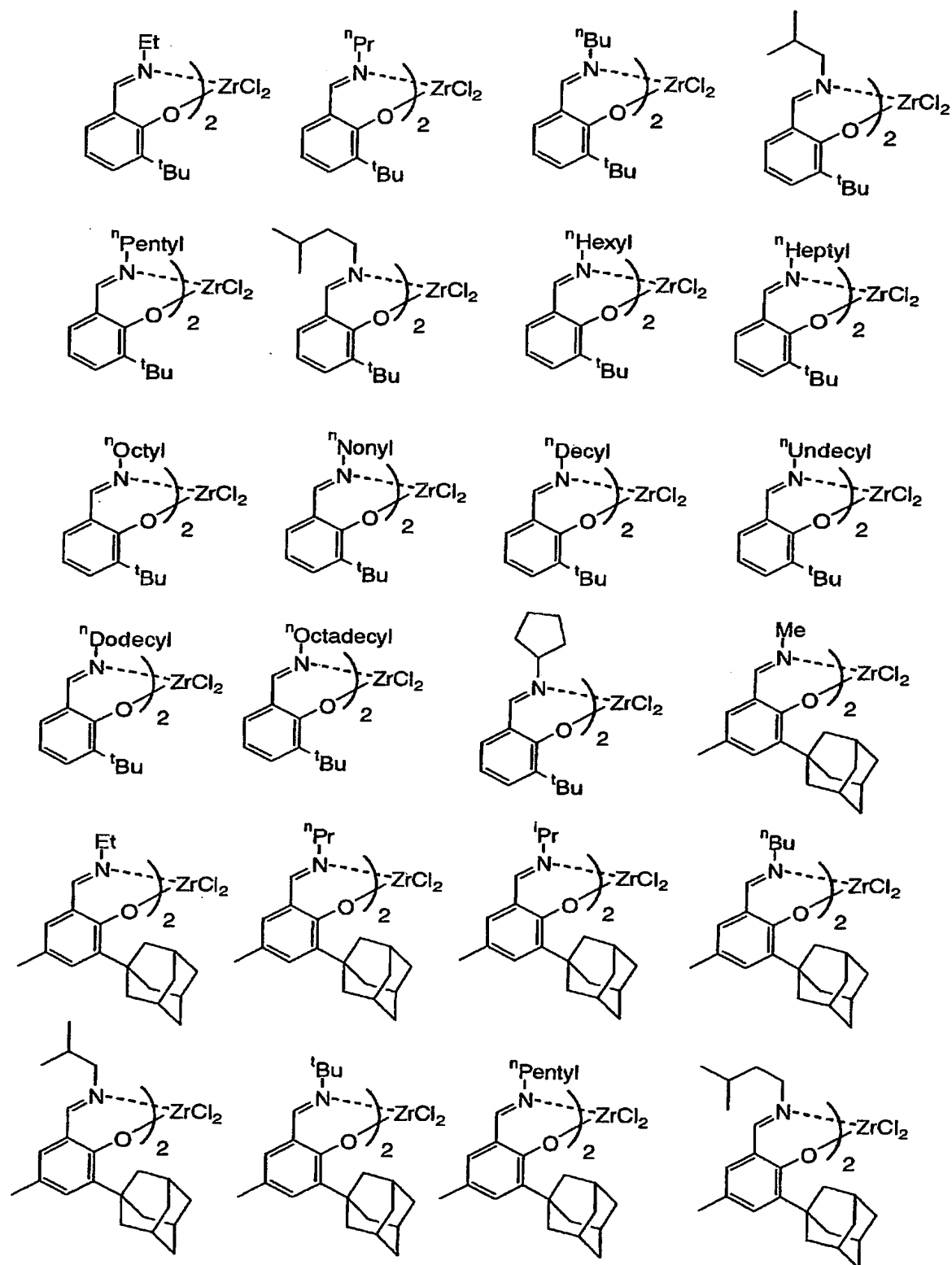
ヘテロ環式化合物残基は、ヘテロ原子を1個以上含有する環構造を基中に有する基であり、ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素が挙げられる。環構造としては、3ないし18員環、好ましくは4ないし7員環、より好ましくは5ないし6員環のものが挙げられる。ヘテロ環式化合物残基として具体的には、例えばピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

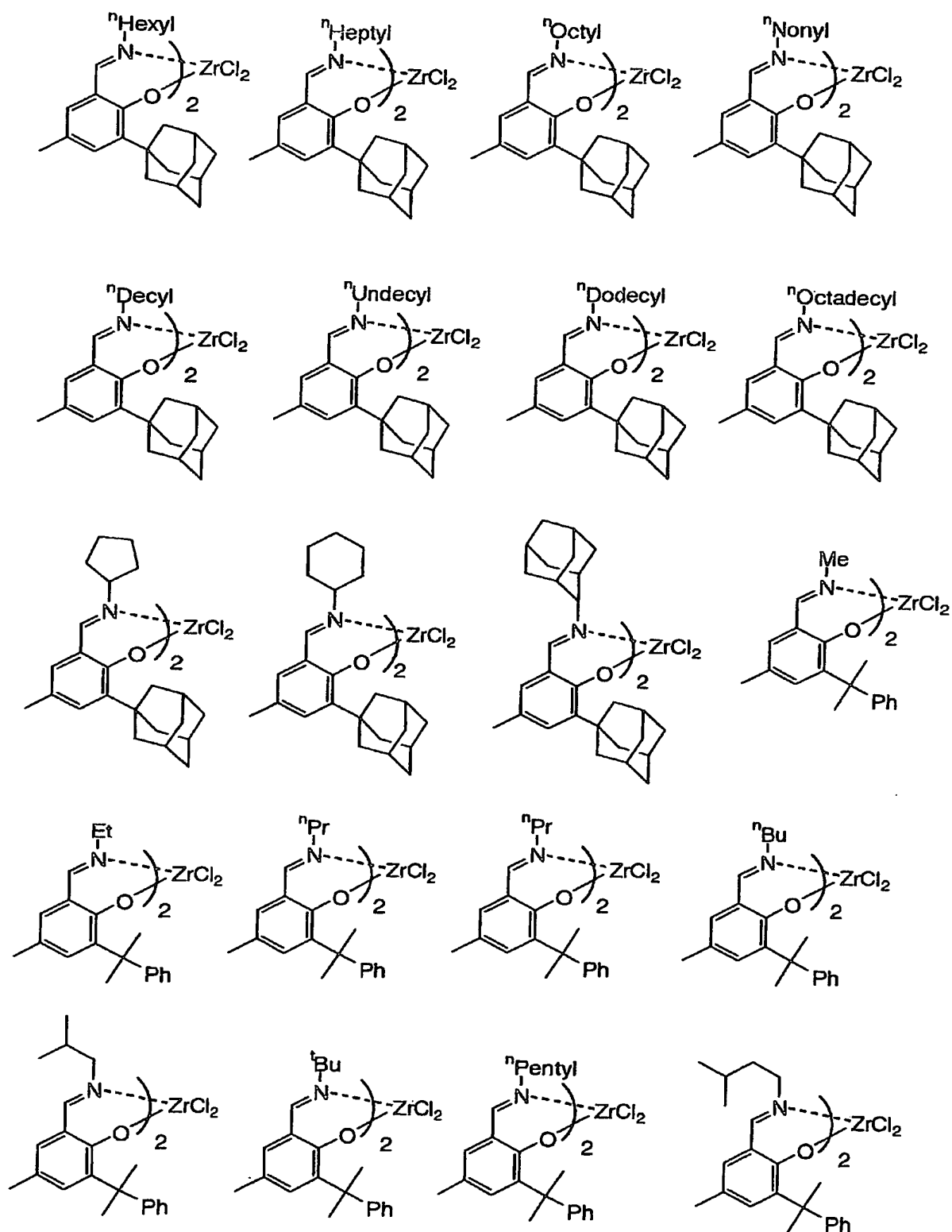
ケイ素含有基として具体的には、例えばフェニルシリル、ジフェニルシリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

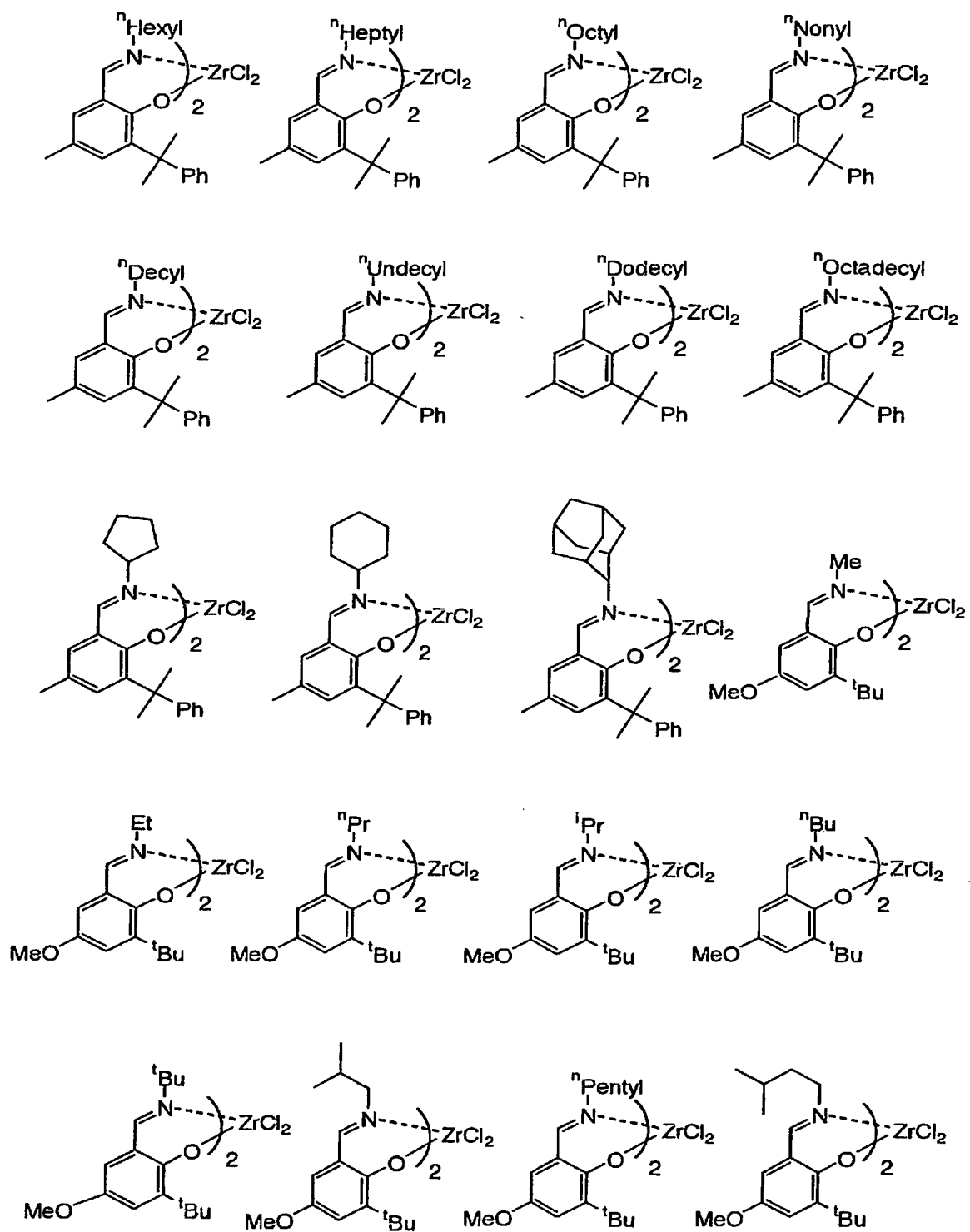
ゲルマニウム含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

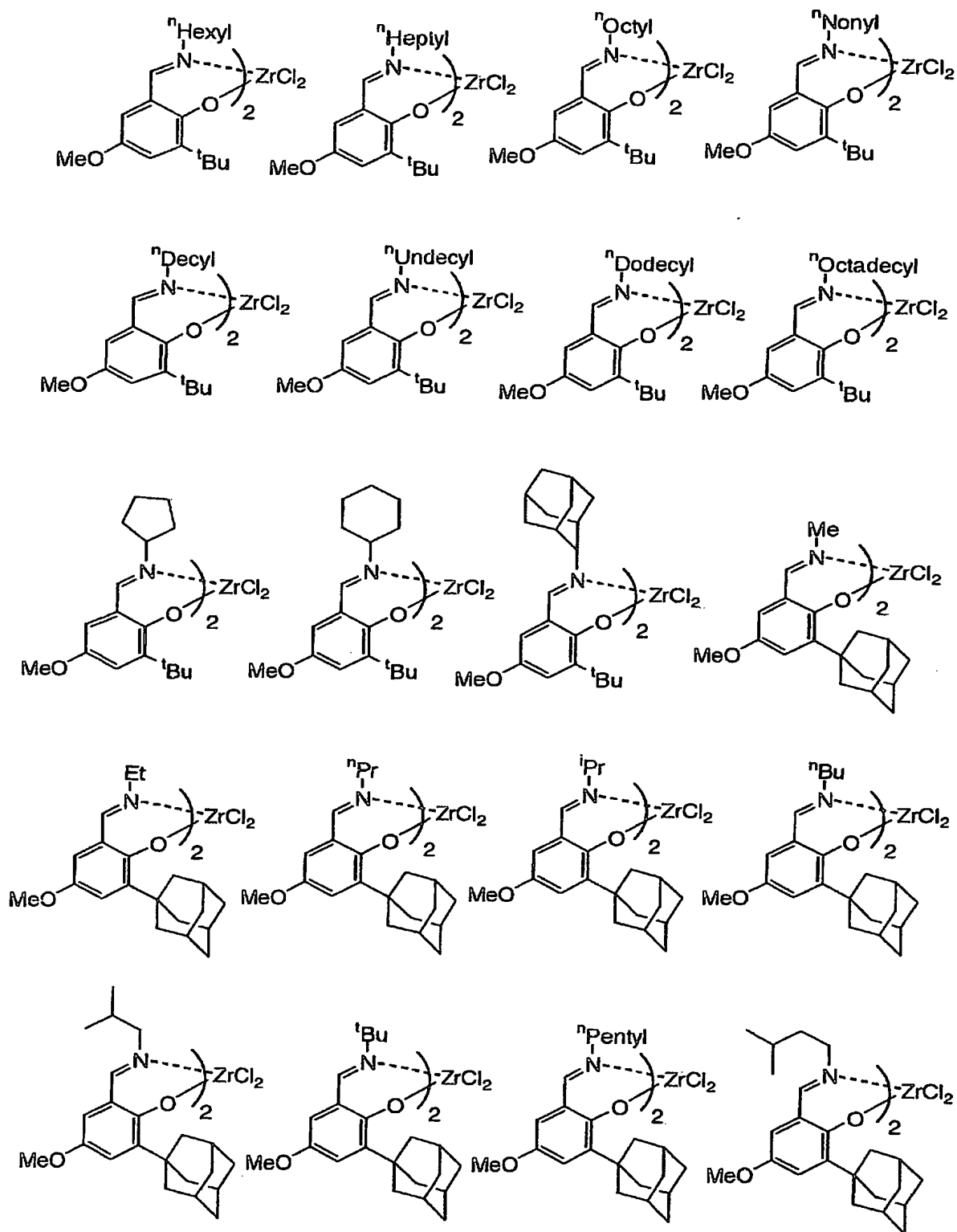
スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

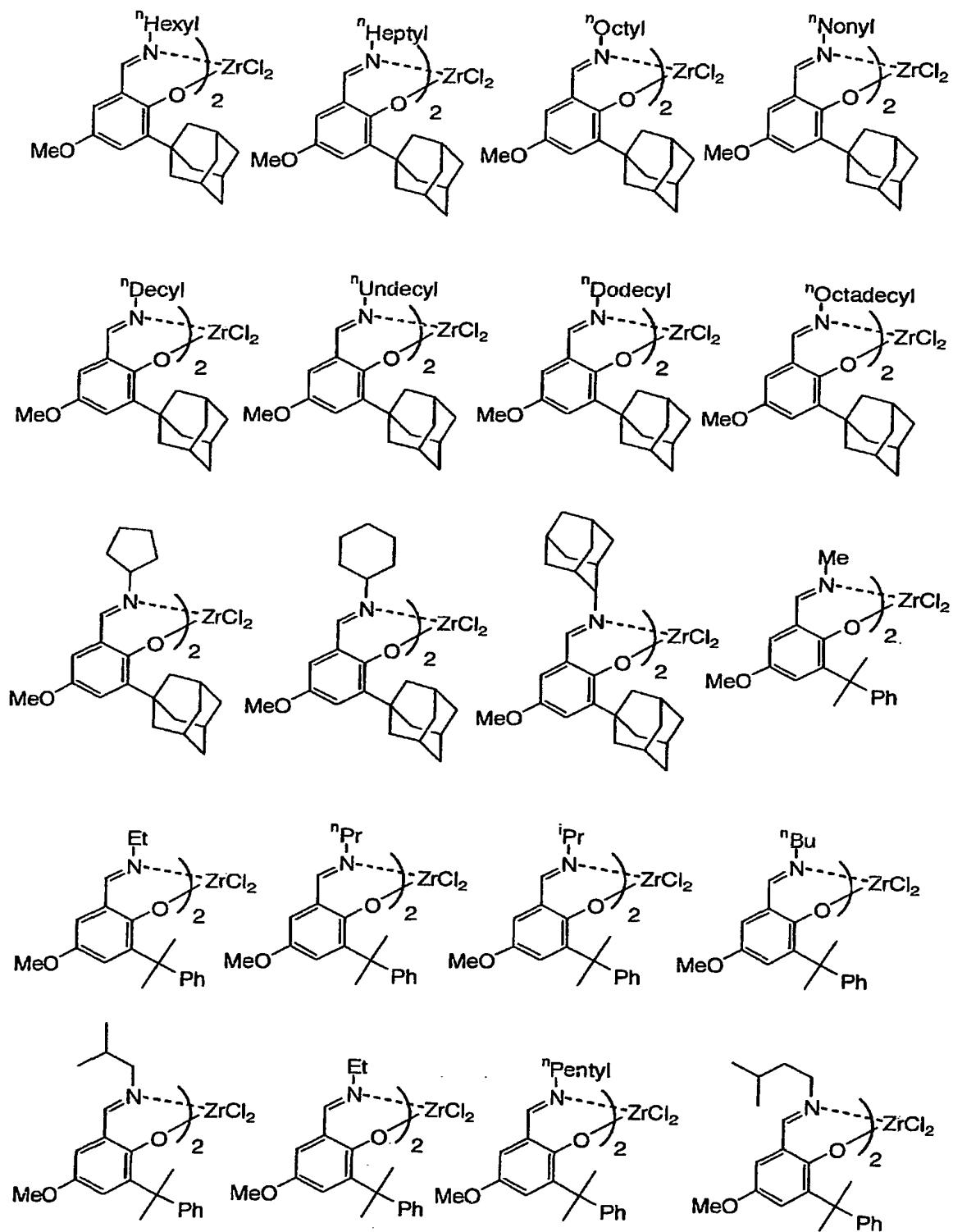
以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

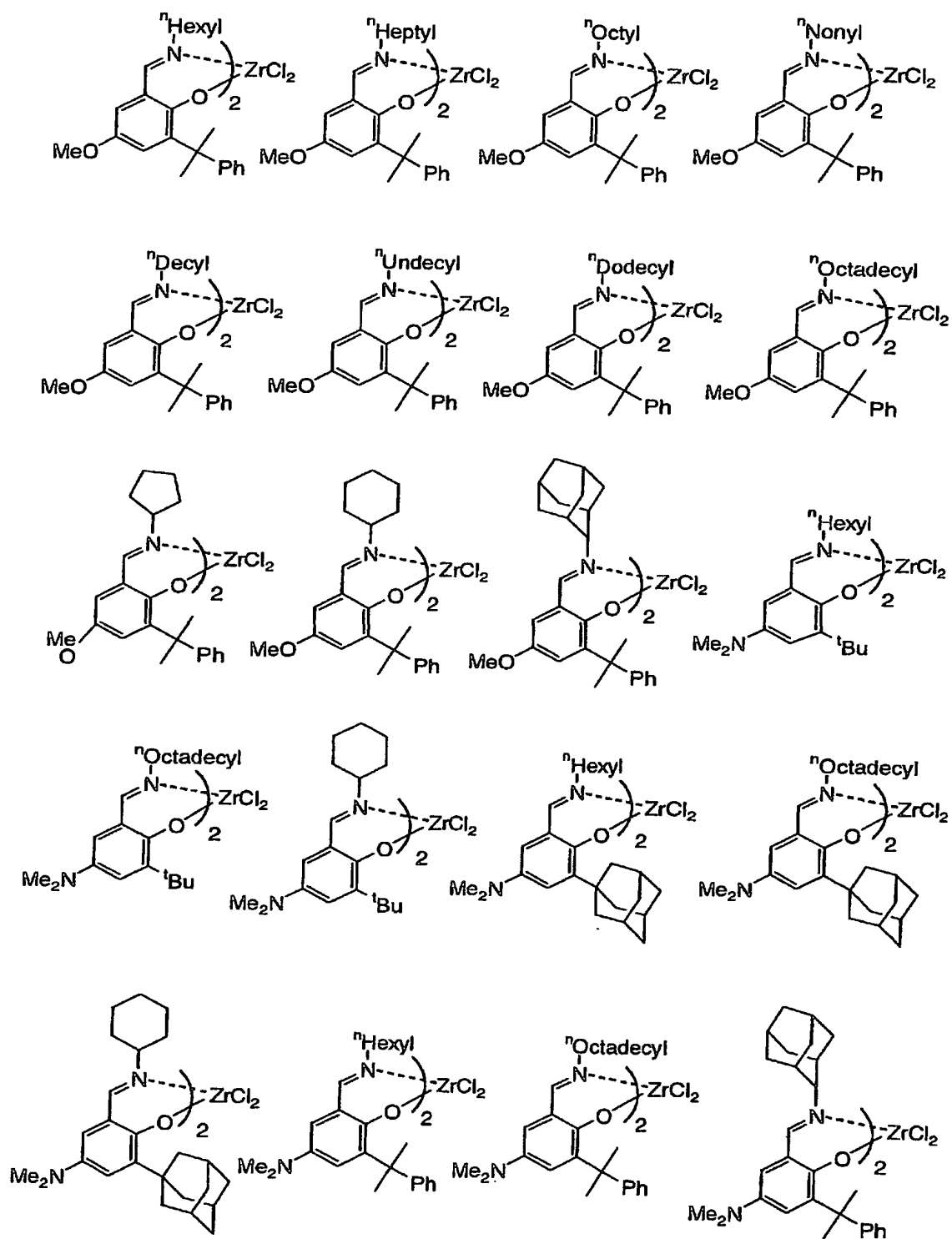


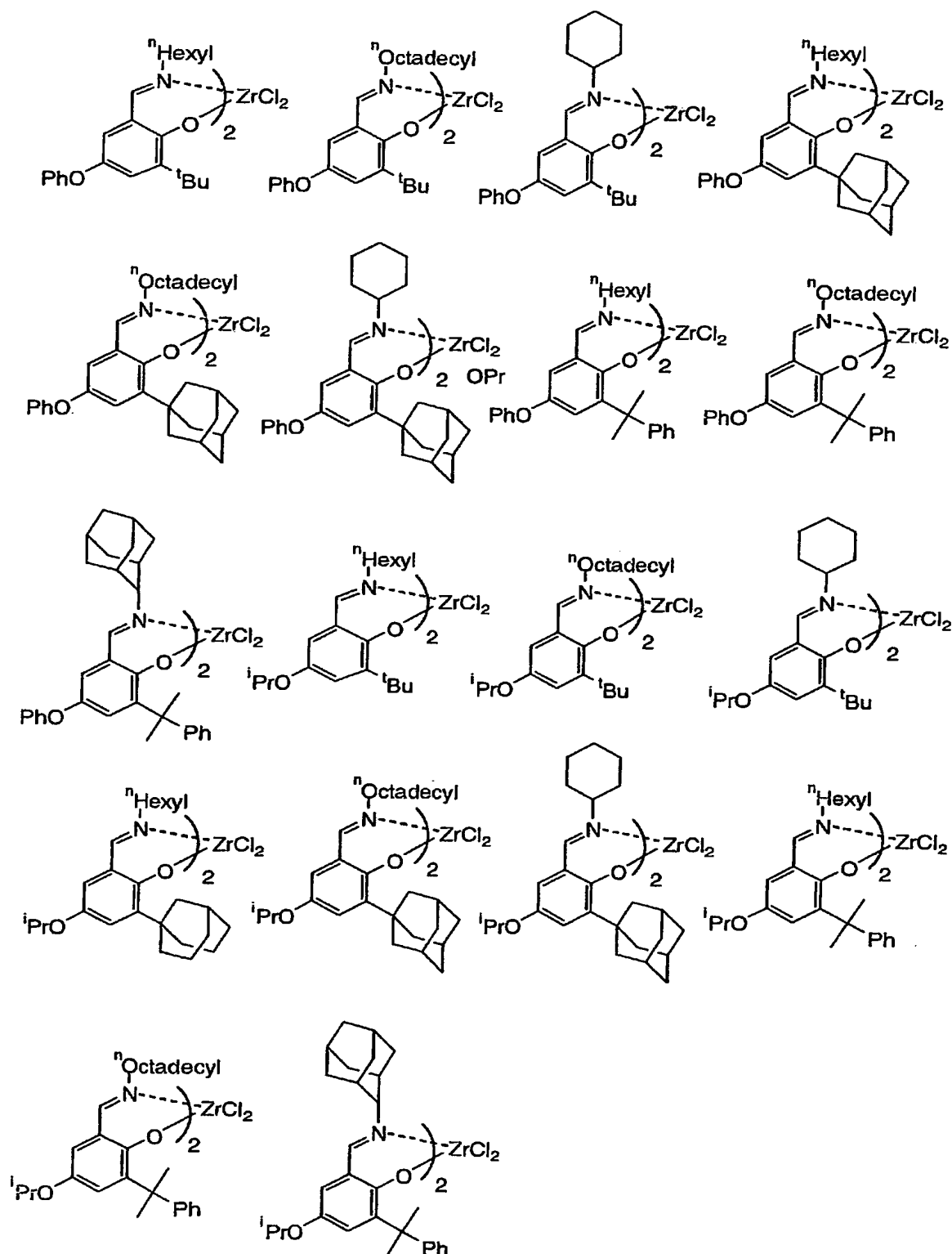












なお、上記例示中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、nPrはn-プロピル基を、iPrはイソプロピル基を、nBuはn-ブチル基を、tBuはt-ブチル基を、nPentylはn-ペンチル基を、nHexylはn-ヘキシル基を、nHeptylはn-ヘプチル基を、nOctylはn-オクチル基を、nNonylはn-ノニル基を、nDecylはn-デシル基を、nUndecylはn-ウンデシル基を、nDodecylはn-ドデシル基を、nOctadecylはn-オクタデシル基を、Phはフェニル基を示す。

また上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフニウムなどのジルコニウム以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

このような前記一般式(I)で表される遷移金属化合物(B)の製造方法は、特に限定されることなく、例えば以下のようにして製造することができる。

まず、前記一般式(I)で表される遷移金属化合物を合成したときに配位子となる化合物(以下「配位子前駆体」という。)は、サリチルアルデヒド類化合物を、式 R^1-NH_2 の第1級アミン類化合物(R^1 は前記一般式(I)における定義と同じである。)、例えばアニリン類化合物またはアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。

具体的には、まず両方の化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、得られた溶液を室温から還流条件で、約1~48時間攪拌すると、対応する配位子前駆体が良好な収率で得られる。

配位子前駆体を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラシーブス、

硫酸マグネシウムまたは硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンシュタークにより脱水を行うと、反応進行に効果的である。

次に、こうして得られた配位子前駆体と、 MX_k （MおよびXは、上記一般式（I）中のMおよびXと同義であり、kはMの原子価を満たす数である。）で表される金属化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。

具体的には、合成した配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温下で混合し、 -78°C ないし室温、もしくは還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に普通のものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒などが好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基が好ましい。

また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。

さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えば $R^1 \sim R^6$ のいずれかが水素原子である場合には、合成の任意の段階において、水素原子以外の置換基を導入することができる。

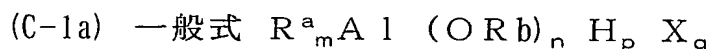
このようにして得られた遷移金属化合物（B）は、単離せず、配位子前駆体と遷移金属M含有化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもでき

る。

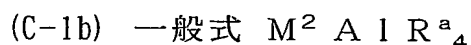
以上のような、前記一般式 (I) で表される遷移金属化合物 (B) は、1 種単独でまたは2 種以上組み合わせて用いられる。

(C-1) 有機金属化合物

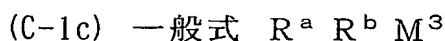
有機金属化合物 (C-1) として、具体的には下記のような周期表第 1、2 族および第 12、13 族の有機金属化合物が用いられる。



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、m は $0 < m \leq 3$ 、n は $0 \leq n < 3$ 、p は $0 \leq p < 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、 M^2 は Li、Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す。) で表される周期表第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

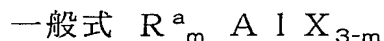


(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg、Zn または Cd である。) で表される周期表第 2 族または第 12 族金属のジアルキル化合物。

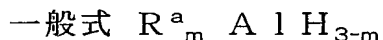
前記 (C-1a) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。



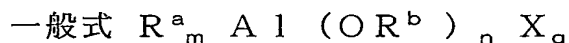
(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは 1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a は炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

(C-1a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n -アルキルアルミニウム；トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ sec -ブチルアルミニウム、トリ $tert$ -ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム

ウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5}Al(O R^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチ

ル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド;

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド;

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド;

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム;ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド;

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム;エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

また(C-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

前記 (C-1b) に属する化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$ などを挙げるができる。

またその他にも、(C-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

(C-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような (C-1) 有機金属化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

有機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含む化合物または結晶水を含む塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル

水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(C-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物が挙げられる。

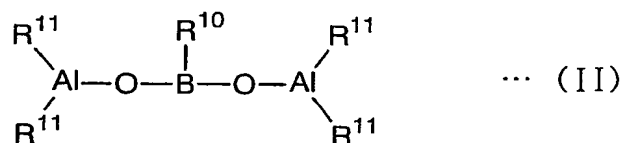
これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油

留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物など。）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

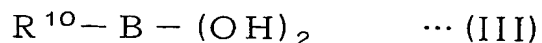
またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（II）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。



式中、R¹⁰は炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。R¹¹は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。

前記一般式（II）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式（III）で表されるアルキルボロン酸と有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃～室温の温度で1分～24時間反応させることにより製造できる。



（式中、R¹⁰は前記と同じ基を示す。）

前記一般式（III）で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、

メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (C-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げるができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

上記のような (C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

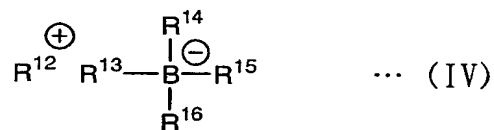
(C-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

遷移金属化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応してイオン対を形成する化合物 (C-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカ

ルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

具体的には、ルイス酸としては、 B R_3 （R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。）で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3, 5-ジフルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロメチルフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、トリス（p-トリル）ボロン、トリス（o-トリル）ボロン、トリス（3, 5-ジメチルフェニル）ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、例えば下記一般式（IV）で表される化合物が挙げられる。



式中、 R^{12} としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

$\text{R}^{13} \sim \text{R}^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカ

チオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの *N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

R^{12} としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

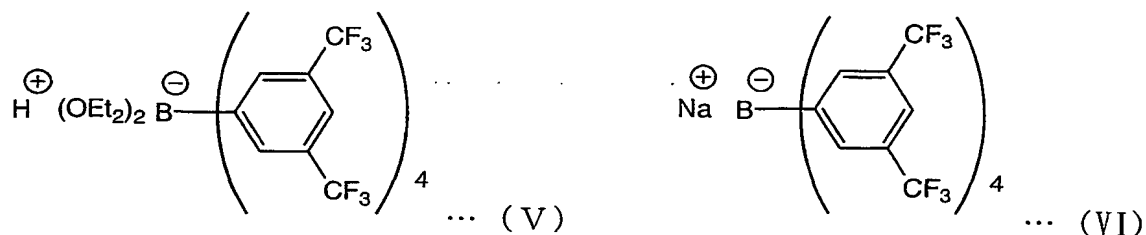
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*o*, *p*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*m*, *m*-

ジメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (p-トリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (o-トリル) ホウ素などが挙げられる。

N, N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えば N, N-ジメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-ジエチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N, N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式 (V) または (VI) で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。



(式中、Et はエチル基を示す。)

ボラン化合物として具体的には、例えばデカボラン (14) ; ビス [トリ

(*n*-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス〔トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス〔トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ウンデカボレート、ビス〔トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ドデカボレート、ビス〔トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；トリ (*n*-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (*n*-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物として具体的には、例えば 4-カルバノナボラン (1 4)、1, 3-ジカルバノナボラン (1 3)、6, 9-ジカルバデカボラン (1 4)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1, 3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1, 3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1, 3-ジメチル-1, 3-ジカルバノナボラン、7, 8-ジカルバウンデカボラン (1 3)、2, 7-ジカルバウンデカボラン (1 3)、ウンデカハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2, 7-ジカルバウンデカボラン、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (*n*-ブチル) アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 4)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート (1 2)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (1 3)、トリ (*n*-ブチル) アンモニウム 7, 8-ジカルバウンデカボレ

ート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス

(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる 1 種または 2 種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第 1 族または 2 族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できる。

上記のような (C-3) イオン化イオン性化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

オレフィン重合触媒は、上記遷移金属化合物 (A) と、上記遷移金属化合

物 (B) と、(C-1) 有機金属化合物、(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (C-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (C) とともに、必要に応じて下記のような担体 (D) を用いることもできる。

(D) 担体

担体 (D) は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - V_2O_5 、 SiO_2 - Cr_2O_3 、 SiO_2 - TiO_2 - MgO などを使用することができる。これらのうち、 SiO_2 および／または Al_2O_3 を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物は、少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であって、比表面積が $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

無機塩化物としては、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MnCl_2$ 、 $MnBr_2$ 等が用いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20 \AA 以上の細孔容積が 0.1 cc/g 以上のものが好ましく、 $0.3 \sim 5 \text{ cc/g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径 $20 \sim 3 \times 10^4 \text{ \AA}$ の範囲について測定される。

半径 20 \AA 以上の細孔容積が 0.1 cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、いずれも使用できる。

化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al 、 Fe 、 Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 TiCl_4 、 ZrCl_4 などの陽イオン性無機化合物、 Ti(OR)_4 、 Zr(OR)_4 、 PO(OR)_3 、 B(OR)_3 などの金属アルコキシド（ R は炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{O}$

$\text{H})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせる用いられる。

また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合体、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体が挙げられる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数2～14の α -オレフィンの主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

オレフィン重合触媒は、上記遷移金属化合物（A）（成分（A））、上記遷移金属化合物（B）（成分（B））、上記有機金属化合物（C-1）、上記有

機アルミニウムオキシ化合物 (C-2) および上記イオン化イオン性化合物 (C-3) から選ばれる少なくとも1種の化合物 (C) (成分 (C))、必要に応じて上記担体 (D) と共に、さらに必要に応じて下記のような特定の有機化合物成分 (E) を含むこともできる。

(E) 有機化合物成分

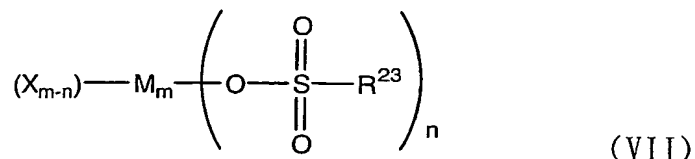
有機化合物成分 (E) は、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で必要に応じて使用される。このような有機化合物としては、例えばアルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物、スルホン酸塩などが挙げられる。

アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常、 $R^{21}-OH$ で表されるものが使用され、ここで、 R^{21} は炭素原子数 1 ～ 50 の炭化水素基または炭素原子数 1 ～ 50 のハロゲン化炭化水素基を示す。

アルコール類としては、 R^{21} がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、フェノール性化合物としては、水酸基の α , α' -位が炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素で置換されたものが好ましい。

カルボン酸としては、通常、 $R^{22}-COOH$ で表されるものが使用される。 R^{22} は炭素原子数 1 ～ 50 の炭化水素基または炭素原子数 1 ～ 50 のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数 1 ～ 50 のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。スルホン酸塩としては、下記一般式 (VII) で表されるものが使用される。



式中、Mは周期表第1～14族の元素を示す。

R²³は水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基を示す。

mは1～7の整数であり、nは1 ≤ n ≤ 7である。

重合

本発明に係る分岐型ポリオレフィンの製造方法では、上記のようなオレフィン重合触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することにより上述したような分岐型ポリオレフィンを得る。図1に本発明で用いられるオレフィン重合触媒の調製工程の一例を示す。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分(A)、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分(A)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(B)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分(B)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分(C)を担体(D)に担持した触媒成分、成分(A)および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分 (A) と成分 (B) とを担体 (D) に担持した触媒成分、および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(6) 成分 (A) を担体 (D) に担持した触媒成分、成分 (B) を担体 (D) に担持した触媒成分および成分 (C) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(7) 成分 (A) と成分 (C) とを担体 (D) に担持した触媒成分、成分 (B) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分 (B) と (C) とを担体 (D) に担持した触媒成分、および成分 (A) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(9) 成分 (A) と成分 (B) と成分 (C) とを担体 (D) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

上記 (1) ~ (8) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも 2 つ以上は予め接触されていてもよい。成分 (C) が担体 (D) に担持されている上記 (4) (7) (8) (9) の各方法においては、必要に応じて担体 (D) に担持されていない成分 (C) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (C) は、同一でも異なってもよい。

また、上記担体 (D) に成分 (A) および成分 (C) が担持された固体触媒成分、担体 (D) に成分 (B) および成分 (C) が担持された固体触媒成分、担体 (D) に成分 (A)、成分 (B) および成分 (C) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プ

ロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などが挙げられ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のようなオレフィン重合触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分（A）は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-8} ～1モル、好ましくは 10^{-7} ～0.5モルになるような量で用いられ、成分（B）は、反応容積1リットル当たり、通常 10^{-12} ～ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-10} ～ 10^{-3} モルになるような量で用いられる。また、成分（A）および成分（B）は、成分（B）と成分（A）とのモル比（B/A）が、通常0.00001～100、好ましくは0.00005～10、さらに好ましくは0.000075～1、より好ましくは0.0001～0.5となるような量で用いられる。

成分（C-1）は、成分（C-1）と、成分（A）および成分（B）中の全遷移金属原子（M）とのモル比（C-1/M）が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。

成分（C-2）は、成分（C-2）中のアルミニウム原子と、成分（A）および成分（B）中の遷移金属原子（M）とのモル比（C-2/M）が、通常10～50000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。

成分（C-3）は、成分（C-3）と、成分（A）および成分（B）中の遷移金属原子（M）とのモル比（C-3/M）が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

成分 (E) が用いられる場合は、成分 (E) は、成分 (C) が成分 (C-1) の場合には、モル比 (E/C-1) が通常 0.01 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5 となるような量で、成分 (C) が成分 (C-2) の場合には、モル比 (E/C-2) が通常 0.001 ~ 2、好ましくは 0.005 ~ 1 となるような量で、成分 (C) が成分 (C-3) の場合には、モル比 (E/C-3) が通常 0.01 ~ 10、好ましくは 0.1 ~ 5 となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 -50 ~ +200℃、好ましくは 0 ~ 170℃ の範囲である。重合圧力は、通常常圧 ~ 9.8 MPa (100 kg/cm²)、好ましくは常圧 ~ 4.9 MPa (50 kg/cm²) の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。得られる分岐型ポリオレフィンの分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分 (C) の違いにより調節することもできる。

重合に用いられるオレフィンとしては、上述したような炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンが挙げられる。これらのオレフィンは、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

本発明では上記遷移金属化合物 (A) および遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合触媒の存在下に 1 種の反応条件でオレフィンの重合を行うことにより分岐状ポリオレフィンを製造することができ、また上記オレフィン重合触媒の存在下に少なくとも 2 種の反応条件でオレフィンの重合を行うことにより分岐状ポリオレフィンを製造することもできる。

遷移金属化合物 (A) および遷移金属化合物 (B) を含むオレフィン重合触媒の存在下にオレフィンの重合を行うと、遷移金属化合物 (B) により上

記ビニル末端マクロマーが製造され、遷移金属化合物（A）によりオレフィンとビニル末端マクロマーとが共重合されて分岐状ポリオレフィンが製造されるものと考えられる。

遷移金属化合物（A）は、分子量の大きな重合体を製造することができ、ビニル末端マクロマーを成長するポリマー鎖に組み入れることができる。

遷移金属化合物（B）は、比較的分子量の小さな重合体を製造する傾向にあり、ビニル末端マクロマーを成長するポリマー鎖に組み入れない。また遷移金属化合物（B）は、メチル分岐の極めて少ないポリエチレンを製造することができ、エチレンを含むオレフィンを重合した場合に、エチレンを選択的に重合する傾向がある。

本発明では分岐状ポリオレフィンの製造は、反応条件の異なる２段以上に分けて連続的に行うことが好ましく、１段の重合器で少なくとも２種類の反応条件での重合を連続的に行うことが好ましい。

少なくとも２種類の反応条件で重合を連続的に行う際には、遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合（以下「重合B」ということがある。）と、遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合（以下「重合A」ということがある。）とが含まれることが好ましい。この際、重合Bが重合Aの前に行われることが好ましい。

このように重合Bと重合Aとが含まれる条件で重合を行うと、高い収率で分岐型ポリオレフィンを製造することができ、この際、重合Bが重合Aの前に行われるとさらに収率よく分岐型ポリオレフィンを製造することができる。

さらに、重合B終了後、析出した重合体を重合溶媒に溶解させるか、また

は重合時に重合溶媒に溶解している重合体を析出させないように高温で保持し、次いで重合Aを行うことがより好ましい。

このようにして重合を行うと上記ビニル末端マクロモノマーが重合溶媒中により均質に分散するので、より収率よく分岐型ポリオレフィンを製造することができる。

遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合と、遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合とが含まれる分岐型ポリオレフィンの製造方法としては以下のようなものが挙げられる。

（1）遷移金属化合物（A）、遷移金属化合物（B）および成分（C）の存在下にエチレン単独またはエチレンが主となる組成で2種以上のオレフィンを重合（前段）させた後に、プロピレン単独またはプロピレンが主となる組成で2種以上のオレフィンを重合（後段）させる。この際、前段においては遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量を上回り、かつ、後段においては遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量を上回るようなモル比（B/A）とする。具体的には遷移金属化合物（B）と遷移金属化合物（A）とのモル比（B/A）を1/1～1/1000、好ましくは1/10～1/500とする。また各段の重合温度、重合圧力、触媒成分の使用量などの重合条件は上記の範囲である。

（2）遷移金属化合物（B）および成分（C）の存在下にエチレン単独またはエチレンが主となる組成で2種以上のオレフィンを重合（前段）させた後

に遷移金属化合物（A）を加え、次いで、プロピレン単独またはプロピレンが主となる組成で2種以上のオレフィンを重合（後段）させる。この際、後段においては遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量が（B）によって生成する重合体の収量を上回るようなモル比（ B/A ）とする。具体的には遷移金属化合物（B）と遷移金属化合物（A）とのモル比（ B/A ）を $1/1 \sim 1/1000$ 、好ましくは $1/10 \sim 1/500$ とする。また各段の重合温度、重合圧力、触媒成分の使用量などの重合条件は上記の範囲である。

（3）前述の遷移金属化合物（B）および成分（C）の存在下にエチレン単独またはエチレンが主となる組成で2種以上のオレフィンを重合（前段）させた後に、生成スラリーの一部を採取して後段の重合溶媒で希釈して溶解させて遷移金属化合物（A）を加える。次いで、エチレン単独またはエチレンが主となる組成で2種以上のオレフィンを重合（後段）させる。この際、後段においては遷移金属化合物（A）によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物（B）によって生成する重合体の収量を上回るようなモル比（ B/A ）とする。具体的には遷移金属化合物（B）と遷移金属化合物（A）とのモル比（ B/A ）を $1/1 \sim 1/1000$ 、好ましくは $1/10 \sim 1/500$ とする。また各段の重合温度、重合圧力、触媒成分の使用量などの重合条件は上記の範囲である。

なお、各段における各遷移金属化合物による収量は、遷移金属化合物（A）のみを含まない、または遷移金属化合物（B）のみを含まないこと以外は上記と同じ条件での重合を行うことによって算出することができる。

上記のようにしてオレフィンを重合することにより本発明に係る分岐型ポリオレフィンが得られるが、得られたポリマーにビニル末端マクロモノマー

が共重合されているかどうかの判定は、例えば以下のような方法により行うことができる。

(1) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーのMwが、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーのMwよりも高い。

(2) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーについて ^{13}C -NMRで測定したヘキシル以上の長さの炭素原子が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーについて ^{13}C -NMRで測定したヘキシル以上の長さの炭素原子よりも多い。

(3) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーの融点 (T_m) が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーの T_m よりも 1°C 以上低い。

(4) ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーの特定の温度での特定の溶媒に対する溶解度が、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーと前記重合時に存在していた量と同量のビニル末端マクロモノマーとの混合物との溶解度に比べて変化している。

(5) 溶融粘度、溶融張力などのポリマーの溶融物性が、ビニル末端マクロモノマーの存在下にオレフィンの重合を行って得たポリマーと、ビニル末端マクロモノマーが存在しないこと以外は同一の条件でオレフィンの重合を行って得たポリマーとの比較で異なっている。

これらの判定方法の中では、(1) ないし (3) の方法で判定することが

好ましい。

なお、前記（２）に記載の ^{13}C -NMR で測定したヘキシル以上の長さの炭素原子は例えば上述した方法で算出する。

また、前記（３）に記載の融点（ T_m ）は、例えば以下のようにして測定する。

（融点（ T_m ）の測定）

示差走査型熱量計（DSC）の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点（ T_m ）とする。測定は、試料をアルミパンに詰め、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温し、 200°C で５分間保持した後、 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で -150°C まで降温し、次いで $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温する際の、すなわち２ndランの吸熱曲線より求める。

発明の効果

本発明に係る分岐状ポリオレフィンは、成形性および機械的強度に優れる。

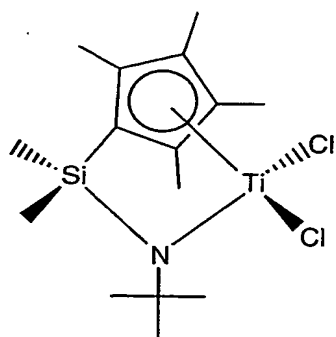
本発明に係る分岐状ポリオレフィンは、粘度の温度依存性が大きいので樹脂温度が高いダイス近傍では粘度が低いため容易に伸ばされる。一方、ダイス近傍から離れると樹脂温度が下がることで急激に粘度が上昇し、多少温度ムラがあってもダイス近傍との粘度比が大きいのでダイスから離れた部分では温度ムラを反映したような延伸はされずに、結果として延伸ムラが無いフィルムなどが製造可能である。また本発明に係る分岐状ポリオレフィン、メルトテンションが低いことから、延伸しても歪み硬化しにくい。よってドロダウンス易いので、高速で引き取ることが可能である。

本発明に係る分岐状ポリオレフィンの製造方法は、上記のような特性を有する分岐状ポリオレフィンを効率よく製造することができる。

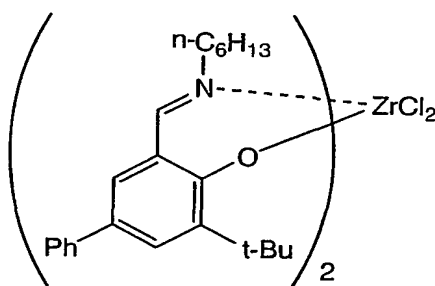
実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、下記実施例および比較例においては、遷移金属化合物として下記式 (A-1) で表される化合物 (遷移金属化合物 (A-1)) および下記式 (B-1) で表される化合物 (遷移金属化合物 (B-1)) を使用した。



… (A-1)



… (B-1)

実施例 1

[重合]

十分に窒素置換した内容積 1 リットルのガラス製重合器に精製トルエン 750 ml を加えて、エチレンを 100 リットル/h r の流量で 20 分間流通させた。次いで 50℃ に昇温し、東ソー・アクゾー社の市販のメチルアルミノキサン (以下「MAO-1」ともいう。) 40 mmol を加えた。さらに、遷移金属化合物 (A-1) 0.3 mmol と遷移金属化合物 (B-1) 0.015 mmol とを加えた。攪拌下に 50℃ でエチレンを 100 リットル/h r の流量で 10 分間流通させることによって重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール 2 リットルとアセトン 2 リットルの混合液中に投入した。これを

一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。濾別したポリマーは1リットルのメタノールで洗浄した後、80℃で10時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー(1-a)の収量は21.2gであった。

[測定試料の調整]

得られたポリマーに耐熱安定剤として Irganox1076™ (チバスペシャリティケミカルズ社製) 0.1重量%、Irgafos168™ (チバスペシャリティケミカルズ社製) 0.1重量%を加え、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用い、樹脂温度180℃、回転数50 r. p. m. で5分間溶融混練した。さらに、このポリマーを厚さ2mmの金型に入れ、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、予熱温度190℃、予熱時間5分間、加熱温度190℃、加熱時間2分間、加熱圧力100 kg/cm²、冷却温度20℃、冷却時間5分間、冷却圧力100 kg/cm²の条件にてプレス成形した。このようにして厚さ2mmのシート状試料を作成した。

[ポリマー(1-a)の分析]

得られたポリマー(1-a)をGPCで分析したところ、2つのピークが検出された。ピーク分離したGPCチャートを図2に示した。1つは、Mwが7.3万であり、Mw/Mnが2.8でピーク強度比は66.3%であり、もう1つは、Mwが2,000であり、Mw/Mnが1.7でピーク強度比は33.7%であった。得られたポリマーのMFR、MT、Eaを表1に示す。

[長鎖分岐の有無の判定]

前述のようにポリマー(1-a)でGPCにより検出されたピークのうちの一方は、Mwが7.3万であった。これは、後述する比較例2で得られたポリマー(1-c)に相当するマクロモノマーが遷移金属化合物(B-1)によって共重合されたため、後述する比較例1で得られたポリマー(1-b)のMw

よりも高い値を示したものと考えられる。すなわち、ポリマー (1-a) は、 M_w が 2,000 でメチル分岐がほとんどない (検出限界以下の) 側鎖を有する分岐型ポリマーと判定できた。なお、ポリマー (1-b) とポリマー (1-c) との収量比でみた場合には、ポリマー (1-a) は低分子量体の比率が高いはずであるのにポリマー (1-a) の GPC のピーク強度比は高分子量体の方が大きいこともポリマー (1-a) が分岐型ポリマーであることを示唆している。

比較例 1

遷移金属化合物 (B-1) を添加しなかったこと以外は実施例 1 の [重合] と同様にしてポリマー (1-b) を得た。収量は 15.6 g、 M_w は 5.6 万、 M_w/M_n は 4.2 であり、GPC により検出されたピークは一つだけであった。

比較例 2

遷移金属化合物 (A-1) を加えなかったこと以外は実施例 1 の [重合] と同様にしてポリマー (1-c) を得た。収量は 42.4 g であり、 M_w は 2,000 であり、 M_w/M_n は 2.1 であり、GPC により検出されたピークは一つだけであった。また、このポリマーのメチル分岐を測定したところ、メチル分岐は検出されなかった。

比較例 3

三井化学株式会社より市販されている気相重合法によるエチレン・1-ヘキセン共重合体 (商品名: エボリュース P2040) の MFR、MT、 E_a を表 1 に示す。

このエチレン・1-ヘキセン共重合体は、MT と MFR とが $MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$ で示される関係を満たすものの、 E_a に関しては $E_a \geq 0$ 。

$385 \times C + 28.7$ の要件から外れている。このことから、長鎖分岐を含有しない一次構造であると推定される。

比較例 4

ダウ・ケミカル・カンパニーより市販されている溶液重合法によるエチレン・1-オクテン共重合体（商品名：アフィニティーPL1845）のMFR、MT、 E_a を表1に示す。

このエチレン・1-オクテン共重合体は、 E_a に関しては $E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$ の要件を満たすものの、MTとMFRとが $MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$ で示される関係を満たさない。このことから、絡み合い点間分子量の2倍程度以上長さの長鎖分岐を有する一次構造であると推定される。

表 1

	コト/マ-	コト/マ-含量 (C) 重量%	MFR g/10分	MT g	*1	Ea $\times 10^3$ J/mol	*2	ハキシル基以上 の分岐 個/1000C
実施例 1	—	0	1.6	0.60	1.45	45.0	30.0	1.4
比較例 3	ハキシル-1	10	3.8	0.50	0.68	31.5	32.5	0
比較例 4	オクテン-1	13	3.5	0.79	0.73	40.3	33.7	19.8

*1 $2.20 \times \text{MFR}^{-0.88}$ の値*2 α -オレフィンの炭素原子数が $4 \sim 20$ で $C \geq 4$. 1 重量%の場合 : $0.385 \times C + 28.7$
 $C < 10$ 重量%の場合 : 30

実施例 2

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製重合器に精製トルエン 250 ml を加えて、エチレンを 100 リットル/h の流量で 20 分間流通させた。次いで 50℃ に昇温し、アルベマール社製メチルアルミノキサンのトルエン溶液から 40℃ でトルエンを減圧蒸留した後、脱水トルエンを加えて再びトルエン溶液としたメチルアルミノキサン（以下「MAO-2」ともいう。）1.25 mmol を加えた。さらに、遷移金属化合物（A-1）0.005 mmol と遷移金属化合物（B-1）0.00025 mmol とを加えた。攪拌下に 50℃ でエチレンを 100 リットル/h の流量で 5 分間流通させることによって重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール 1 リットル中に投入した。これを一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。濾別したポリマーは 1 リットルのメタノールで洗浄した後、80℃ で 10 時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー（2-a）の収量は 0.65 g であった。

[ポリマー（2-a）の分析]

得られたポリマー（2-a）を DSC で分析したところ、 T_m は 130℃ であった。また、GPC で分析したところ、2 つのピークが検出された。1 つは、 M_w が 18 万、 M_w/M_n が 2.4 でピーク強度比は 64%、もう 1 つは、 M_w が 8,000、 M_w/M_n が 2.0 でピーク強度比は 36% であった。

[長鎖分岐の有無の判定]

前述のようにポリマー（2-a）で GPC により検出されたピークのうちの一方は、 M_w が 18 万であった。これは、後述する比較例 6 で得られたポリ

マー（2-c）に相当するマクロモノマーが遷移金属化合物（B-1）によって重合されたため、ポリマー後述する比較例5で得られた（2-b）のM_wよりも高い値を示したものと考えられる。すなわち、ポリマー（2-a）はM_wが8,000でメチル分岐がほとんどない（検出限界以下の）側鎖を有する分岐型ポリマーと判定できた。

上記ポリマー（2-b）の収量とポリマー（2-c）の収量からみると、遷移金属化合物（A-1）と遷移金属化合物（B-1）とにより重合されたポリマーであるポリマー（2-a）は低分子量体の比率が高いはずであるのに、ポリマー（2-a）のGPCのピーク強度比は高分子量体の方が大きいことから、ポリマー（2-a）は遷移金属化合物（A-1）により重合されたポリマーと遷移金属化合物（B-1）により重合されたポリマーとの混合物ではなく、遷移金属化合物（B-1）により重合されたポリマー（ビニル末端マクロマー）の一部が遷移金属化合物（A-1）により共重合された分岐型ポリマーを含むポリマーであることを示している。

比較例 5

遷移金属化合物（B-1）を加えなかったこと以外は実施例2の〔重合〕と同様にしてポリマー（2-b）を得た。収量は0.18g、T_mは133℃、M_wは11万、M_w/M_nは4.1であり、GPCにより検出されたピークは一つだけであった。

比較例 6

遷移金属化合物（A-1）を加えなかったこと以外は実施例2の〔重合〕と同様にしてポリマー（2-c）を得た。収量は0.96g、T_mは128℃、M_wは8,000、M_w/M_nは2.1であり、GPCにより検出されたピークは一つだけであった。また、このポリマーのメチル分岐を測定したところ、

メチル分岐は検出されなかった。

実施例 3

[重合]

十分に窒素置換した内容積 500 ml のガラス製重合器に精製トルエン 250 ml を加えて、エチレンを 100 リットル/h の流量で 20 分間流通させた。次いで 50℃ に昇温し、MAO-1 1.25 mmol を加えた。さらに、遷移金属化合物 (A-1) 0.005 mmol と遷移金属化合物 (B-1) 0.00025 mmol とを加えた。攪拌下に 50℃ でエチレンを 100 リットル/h の流量で 5 分間流通させることによって重合を行った。

次いで、エチレンの供給を停止して、攪拌下に 50℃ でプロピレンを 100 リットル/h の流量で 1 時間流通させることによって 2 段目の重合を行った。重合の所定時間が経過したところでイソブチルアルコールを少量添加し、生成スラリーの全量をメタノール 1 リットル中に投入した。これを一夜間静置した後、少量の塩酸を加えて濾過した。濾別したポリマーは 1 リットルのメタノールで洗浄した後、80℃ で 10 時間減圧乾燥した。このようにして得られたポリマー (3-a) の収量は 8.39 g であった。

[ポリマー (3-a) の分析]

得られたポリマー (3-a) を DSC で分析したところ、 T_m は 125℃ であった。また、GPC で分析したところ、 M_w が 8,000 程度のショルダーピークを有するシングルピークを検出した。このピークは、 M_w が 21 万、 M_w/M_n が 2.6 であった。

[長鎖分岐の有無の判定]

上記のようにポリマー (3-a) の M_w は 18 万であり、後述する比較例 7 で得られたポリマー (3-b) の M_w である 14 万よりも高い。これは、後述

する比較例 8 で得られたポリマー (3-c) に相当するビニル末端マクロモノマーが遷移金属化合物 (B-1) によって共重合されたため、ポリマー (3-b) の M_w よりも高い値を示したものと考えられる。すなわち、ポリマー (3-a) は M_w が 8,000 でメチル分岐がほとんどない (検出限界以下の) 側鎖を有する分岐型ポリマーと判定できた。なお、ポリマー (3-a) の T_m が、ポリマー (3-b) およびポリマー (3-c) のいずれの T_m よりも低い値を示したこともポリマー (3-a) が分岐型ポリマーであることを示唆している。

比較例 7

遷移金属化合物 (B-1) を加えなかったこと以外は実施例 3 の [重合] と同様にしてポリマー (3-b) を得た。収量は 4.5 g、 T_m は 129℃、 M_w は 14 万、 M_w/M_n は 2.3 であり、GPC により検出されたピークはシングルピークあった。

比較例 8

また遷移金属化合物 (A-1) を加えなかったこと以外は実施例 3 の [重合] と同様にしてポリマー (3-c) を得た。収量は 1.0 g、 T_m は 128℃、 M_w は 8,000、 M_w/M_n は 2.2 であり、GPC により検出されたピークはシングルピークであった。また、このポリマーのメチル分岐を測定したところ、メチル分岐は検出されなかった。

請 求 の 範 囲

1.

主骨格の繰り返し単位、分子量、分子量分布、及び結晶化度が実質的に同じポリマーに比べて、メルトテンション ($MT(g)$) が実質的に同じであるかまたはそれ以下であり、流動の活性化エネルギー ($E_a(KJ/mol)$) が当該ポリマーの E_a の値に $5 KJ/mol$ を加えた値よりも大きいことを特徴とするポリマー。

2.

主骨格の繰り返し単位が、炭素、水素、あるいはさらに酸素から構成されており、実質的に熱可塑性であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリマー。

3.

主骨格が炭素原子数2～8のオレフィン類から構成されることを特徴とする請求の範囲第2項に記載のポリマー。

4.

エチレンから導かれる繰り返し単位50～100モル%と、炭素原子数3～7の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位0～50モル%とからなり、流動の活性化エネルギー ($E_a(KJ/mol)$) と α -オレフィン含量 (C (重量%)) とが

α -オレフィンの炭素原子数が3でかつ $C \geq 10$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 0.130 \times C + 28.7$$

α -オレフィンの炭素原子数が4～7でかつ $C \geq 4.1$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

α -オレフィンの炭素原子数が3でかつ $C < 1.0$ 重量%の場合 (α -オレフィン含量が0の場合を含む。) および α -オレフィンの炭素原子数が4~7でかつ $C < 4.1$ 重量%の場合:

$$E_a \geq 3.0$$

で示される関係を満たし、

メルトテンション (MT (g)) とメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴とする分岐型ポリオレフィン。

5.

- (i) エチレンおよび炭素原子数3~7のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、
- (ii) エチレンから導かれる繰返し単位を50~100モル%、炭素原子数4~7のオレフィンから導かれる繰返し単位を50~0モル%の割合で含有し、重量平均分子量が600~3,500の範囲にあり、 ^{13}C -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1,000個当たり0.1個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位とからなることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の分岐型ポリオレフィン。

6.

エチレンから導かれる繰返し単位50~100モル%と、炭素原子数8~20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位0~50モル%とからなり、流動の活性化エネルギー (E_a (KJ/mol)) と α -オレフィン含量 (C (重量%)) とが

$C \geq 4.1$ 重量%の場合:

$$E a \geq 0.385 \times C + 28.7$$

$C < 4.1$ 重量%の場合:

$$E a \geq 30$$

で示される関係を満たし、

メルトテンション (MT (g)) とメルトフローレート (MFR (g/10分)) とが

$$MT \leq 2.2 \times MFR^{-0.88}$$

で示される関係を満たすことを特徴とする分岐型ポリオレフィン。

7.

(i) エチレンおよび炭素原子数 8 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、

(ii) エチレンから導かれる繰返し単位を 50 ~ 100 モル%、炭素原子数 3 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位を 50 ~ 0 モル%の割合で含有し、重量平均分子量が 600 ~ 3,500 の範囲にあり、¹³C-NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満であるビニル末端マクロモノマーから導かれる繰返し単位と

からなることを特徴とする請求の範囲第 6 項に記載の分岐型ポリオレフィン。

8.

(i) 炭素原子数 2 ~ 20 のオレフィンから選ばれる少なくとも 1 種のオレフィンから導かれる繰返し単位と、

(ii) エチレンから導かれる繰返し単位を 50 ~ 100 モル%、炭素原子数 4 ~ 20 のオレフィンから導かれる繰返し単位を 50 ~ 0 モル%の割合で含有し、重量平均分子量が 600 ~ 200,000 の範囲にあり、¹³C-NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1,000 個当たり 0.1 個未満である

ビニル末端マクロモノマーから導かれる繰り返し単位と
からなることを特徴とする分岐型ポリオレフィン。

9.

重量平均分子量が600～3,500の範囲にあることを特徴とする請求
の範囲第8項に記載の分岐型ポリオレフィン。

10.

(A) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物と、

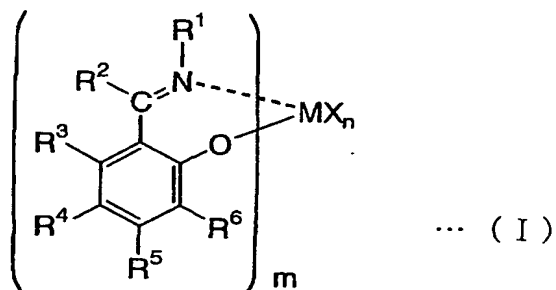
(B) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、

(C) (C-1) 有機金属化合物、

(C-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(C-3) 遷移金属化合物 (A) または遷移金属化合物 (B) と反応して
イオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒を
用いて炭素原子数2～20のオレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレ
フィンを重合することにより請求の範囲第4項、第6項または第8項のい
ずれかに記載のエチレン系重合体を製造することを特徴とする分岐型ポリオ
レフィンの製造方法；



(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、mは、1～2の整数
を示し、R¹は脂肪族炭化水素基または脂環族炭化水素基を示し、R²～R⁵

は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、 R^6 は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、 n は、 M の価数を満たす数であり、 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 n が 2 以上の場合は、 X で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また X で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。) 。

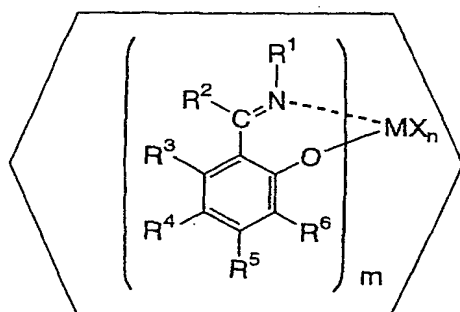
11.

少なくとも 2 種類の重合条件で重合を連続的にを行い、かつ該重合には、遷移金属化合物 (B) 成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物 (A) 成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合と、遷移金属化合物 (A) 成分によって生成する重合体の収量が遷移金属化合物 (B) 成分によって生成する重合体の収量を上回る条件での重合とが含まれることを特徴とする請求の範囲第 10 項に記載の分岐型ポリオレフィンの製造方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 1

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物



M : 4, 5 族の遷移金属原子 n : M の価数
 R¹ : 脂肪族又は脂環族炭化水素基 m : 1, 2
 R²~R⁵ : 水素原子、炭化水素基等
 R⁶ : 炭化水素基等 X : ハロゲン、炭化水素基等

有機アルミニウムオキシ化合物

イオン化イオン性化合物

有機アルミニウム化合物

(担 体)

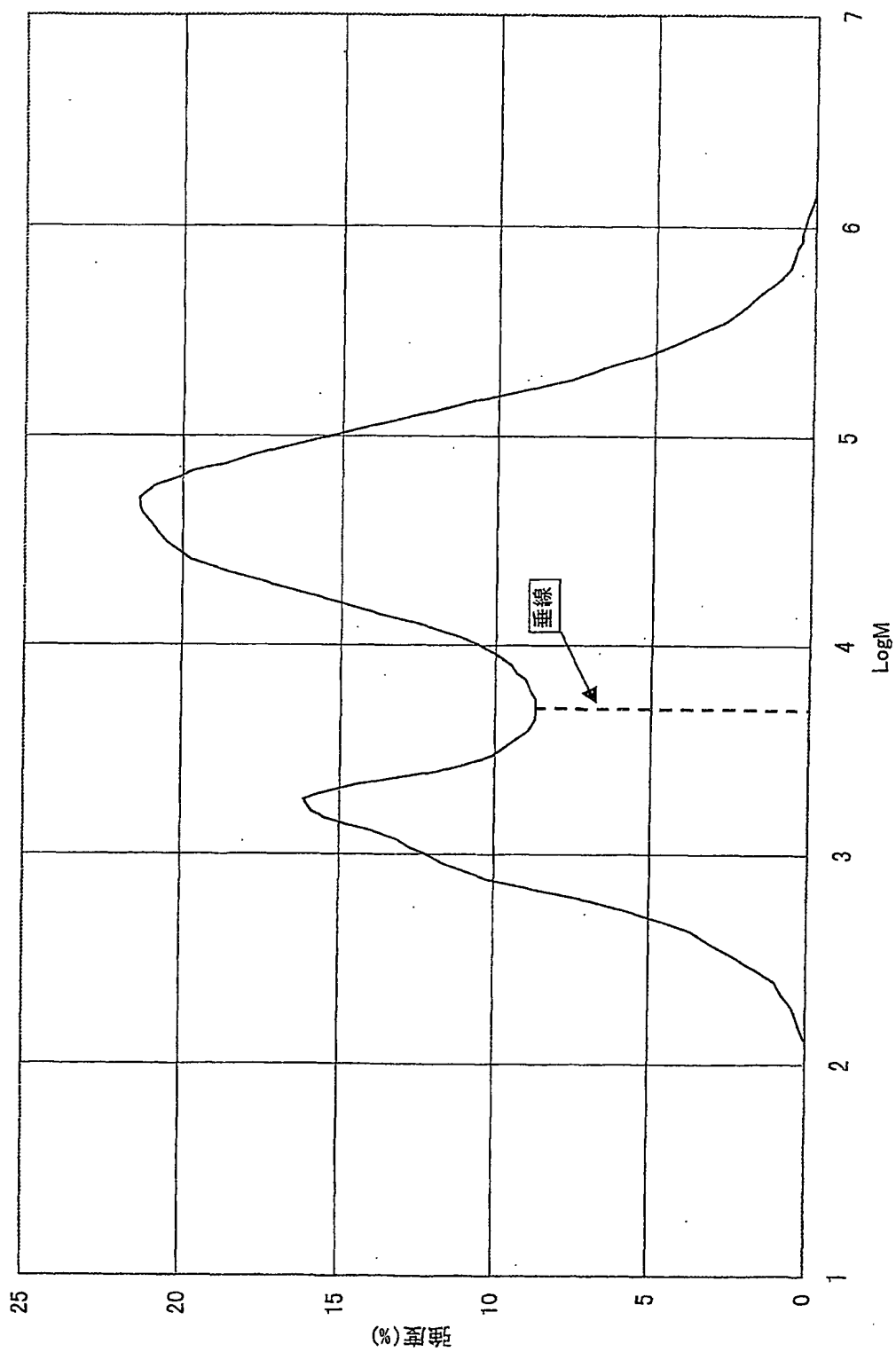
(有機化合物成分)

オレフィン

分岐型ポリ
オレフィン

THIS PAGE BLANK (USPTO)

図 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F290/00, C08F10/00, C08F4/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F290/00-290/14, C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14,
C08F210/00-210/14, C08F4/42-4/82

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 94/18250 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 August, 1994 (18.08.94), Claims & JP 7-82322 A & EP 683184 A & US 6121402 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 94/07930 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 14 April, 1994 (14.04.94), Claims & AU 4928993 A & CA 2145635 A & EP 662980 A & JP 8-502303 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	JP 2000-38418 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims (Family: none)	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 98/55520 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 10 December, 1998 (10.12.98), Claims & JP 11-292944 A & EP 987279 A & JP 11-199641 A & CN 1265679 T & JP 10-338704 A	1-4, 6 5, 7-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2001 (24.10.01)Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06447

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 864593 A (BASF Aktiengesellschaft), 16 September, 1998 (16.09.98), Claims & DE 19709667 A & JP 10-316711 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 99/05182 A (BP Chemicals Limited), 04 February, 1999 (04.02.99), Claims & GB 9715317 A & EP 998500 A & CN 1264392 T	1-4, 6 5, 7-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F290/00, C08F10/00, C08F4/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F290/00-290/14, C08F10/00-10/14,
C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/14,
C08F4/42-4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 94/18250 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 18. Aug. 1994 (18. 08. 94), Claims & JP 7-82322 A & EP 683184 A & US 6121402 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 94/07930 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 14. Apr. 1994 (14. 04. 94), Claims & AU 4928993 A & CA 2145635 A	1-4, 6 5, 7-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務



4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&EP 662980 A &JP 8-502303 A	
X Y	JP 2000-38418 A (出光石油化学株式会社) 8. 2月. 2000 (08. 02. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 98/55520 A (IDEMITSU PETROCH EMICAL CO., LTD.) 10. Dec. 1998 (10. 12. 98), Claims &JP 11-292944 A &EP 987279 A &JP 11-199641 A &CN 1265679 T &JP 10-338704 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	EP 864593 A (BASF AKTIENGESSELLS HAFT) 16. Sep. 1998 (16. 09. 98), Claims &DE 19709667 A &JP 10-316711 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 99/05182 A (BP CHEMICALS LIM ITED) 4. Feb. 1999 (04. 02. 99), Claims &GB 9715317 A &EP 998500 A &CN 1264392 T	1-4, 6 5, 7-11

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SF-784	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/06447	国際出願日 (日.月.年) 26.07.01	優先日 (日.月.年) 26.07.00
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USFTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F290/00, C08F10/00, C08F4/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl⁷ C08F290/00-290/14, C08F10/00-10/14,
C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/14,
C08F4/42-4/82

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 94/18250 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 18. Aug. 1994 (18. 08. 94), Claims & JP 7-82322 A & EP 683184 A & US 6121402 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 94/07930 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 14. Apr. 1994 (14. 04. 94), Claims & AU 4928993 A & CA 2145635 A	1-4, 6 5, 7-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務



4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する — 請求の範囲の番号
	&EP 662980 A &JP 8-502303 A	
X Y	JP 2000-38418 A (出光石油化学株式会社) 8. 2月. 2000 (08. 02. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 98/55520 A (IDEMITSU PETROCH EMICAL CO., LTD.) 10. Dec. 1998 (10. 12. 98), Claims &JP 11-292944 A &EP 987279 A &JP 11-199641 A &CN 1265679 T &JP 10-338704 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	EP 864593 A (BASF AKTIENGESELLS HAFT) 16. Sep. 1998 (16. 09. 98), Claims &DE 19709667 A &JP 10-316711 A	1-4, 6 5, 7-11
X Y	WO 99/05182 A (BP CHEMICALS LIM ITED) 4. Feb. 1999 (04. 02. 99), Claims &GB 9715317 A &EP 998500 A &CN 1264392 T	1-4, 6 5, 7-11

THIS PAGE BLANK (USPTO)